ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 2

MIT 99 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7a.

Inhalt von Band 2.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Januar 1929. Seite

Heft 3.

Ausgegeben im Februar 1929.

Seite

Heft 4.

Ausgegeben im März 1929.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im April 1929.

Die Einwirkung atomaren Wasserstoffes auf Kohlenwasserstoffe.

Von

H. v. Wartenberg und G. Schultze.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 28.)

Die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 wurden einem Strom atomaren Wasserstoffs nach Wood beigemischt und die Reaktionsprodukte, sowie die durch die Beimischung entstehenden Wärmetönungen untersucht. Es zeigte sich, dass CH_4 unverändert bleibt, aber eine schwache H-Katalyse herbeiführt, C_2H_6 und C_2H_2 auch unverändert bleiben, aber stark katalysieren, C_2H_4 allein hydriert wird zu C_2H_6 unter Bildung von etwas C_2H_2 und starker H-Katalyse.

§ 1. Die folgenden Untersuchungen wurden angestellt in der Absicht, die Vereinigungswärme von aktiviertem Wasserstoff dadurch zu messen, dass man diesen ungesättigte Kohlenwasserstoffe (K.W.) hydrieren liess. Die Untersuchungen Bonhoeffers[1]) hatten mit anorganischen Molekülen wie Cl_2 usw. unerwartete Resultate ergeben, indem der aktivierte Wasserstoff auch die Reaktionsprodukte wie HCl angriff. Ein Angriff der gesättigten K.W. wie Methan und Äthan war aber nach den hiesigen Erfahrungen nicht anzunehmen, so dass es plausibel erschien, dass durch Beimischung von C_2H_2 oder C_2H_4 zum Wasserstoffstrom und Analyse der Ausgangsprodukte auf etwa gebildetes C_2H_6 befriedigende Resultate erzielt werden könnten. Wie gleich bemerkt, wurde die Hoffnung nicht erfüllt, sondern die Hydrierung von C_2H_4 veranlasste nebenbei eine starke Rekombination zu H_2. Ebenso bewirkten C_2H_2 und C_2H_6, trotzdem sie unverändert blieben, eine solche, wenn auch schwächere Rekombination im Gegensatz zu wirklich inaktiven Gasen, wie z. B. N_2 und CH_4.

§ 2. Die Entladungen eines Transformators passierten nach der Anordnung von Bonhoeffer ein etwa 4 m langes, 2 cm weites Rohr mit hängenden Al-Elektroden mit 2800 bis 3400 Volt und immer 0·11 bis 0·12 Amp. Der Wasserstoff kam aus einem Kipp, wurde mit Wasser gewaschen und trat über einen Strömungsmesser und ein Regulierventil in das Rohr unter einem Druck von 0·1 bis 0·2 mm (am Hg-Manometer kontrolliert) und einer stets eingehaltenen Strö-

[1]) Siehe dessen Zusammenstellung in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 201. 1927.

mungsgeschwindigkeit von 28 bis 32 cm³/Min. Die beizumischenden Gase stammten: C_2H_2 aus einer Bombe (mehr als 99·7 %ig), das C_2H_4 aus einer Bombe[1]) (enthielt 0·3% O_2, 0·3% H_2, 1·5% N_2), C_2H_6 elektrolytisch aus $NaCH_3CO_2$, gewaschen mit KOH (nach der Analyse 100%ig), das CH_4 aus Na-Acetat und Natronkalk, mit H_2O, H_2SO_4, KOH gewaschen. Diese Gase wurden in Hg-Gasometern aufbewahrt und konnten durch ein Präzisionsventil und einen mit Paraffinölmanometer versehenen Strömungsmesser zugemischt werden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 bis 6 cm³/Min. in einen U-förmig gekrümmten Teil des H_2-Rohrs. Dieser konnte in ein 1 Liter-Dewargefäss getaucht werden mit Beckmannthermometer und elektrisch betriebenem Rührer, welches als Calorimeter diente und dazu mit einer

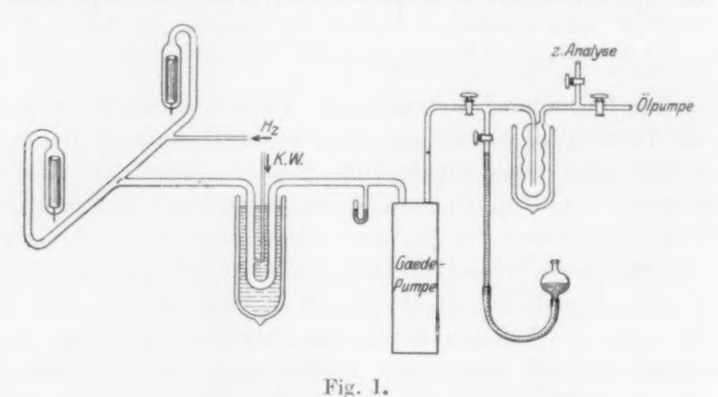


Fig. 1.

Heizspirale elektrisch geeicht wurde. Bei der Unmöglichkeit, die K.W. genügend geschwind aus dem Gasstrom zur Analyse zu absorbieren, mussten sie ausgefroren werden, wobei aber der kleine Gesamtdruck hinderlich war. Infolgedessen liessen wir sie die saugende Gaedediffusionspumpe passieren und in das von einer rotierenden Ölpumpe gelieferte Vorvakuum von 4 bis 8 mm treten. Wie besondere Versuche zeigten, veränderten sie sich in der Hg-Pumpe nicht. Die K.W. wurden zum grössten Teil ausgefroren durch Kühlröhren mit grosser Oberfläche von der gezeichneten Form und etwa 120 cm³ Inhalt, welche in Dewargefässe mit flüssiger Luft tauchten. Deren Temperatur wurde auf —189° bis —193° (gemessen mit Stockschem O_2-Thermometer) gesenkt mit Hilfe einer Fischerschen[2]) Spirale und eines

[1]) Diese Bombe war uns freundlichst von der I. G. Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. [2]) F. Fischer, Berl. Ber. 43, 1448. 1910.

Wasserstoffstroms. Bei -193° beträgt der Dampfdruck von C_2H_2 $\sim 10^{-6}$, C_2H_4 $3{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$, C_2H_6 $2 \cdot 10^{-3}$, CH_4 18 mm. Trotz der grossen Strömungsgeschwindigkeit auch im Vorvakuum wurde in einem zweiten Absorptionsrohr beinahe nichts mehr kondensiert. Zu Ende des Versuchs wurden die Röhren durch Hähne abgesperrt, auftauen gelassen und die Gase in ein Hg-Gasometer gedrückt durch Einsteigenlassen von Hg in die Röhren. Zur Analyse wurden dann 100 cm³ abgenommen mit einer Hg-Bürette und das C_2H_2 mit alkalischer $Hg(CN)_2$-Lösung nach TREADWELL[1]) absorbiert, der O_2 mit Pyrogallollösung, das C_2H_4 mit halbgesättigtem Br_2-Wasser, der H_2 mit PAAL-scher Pikrinsäure-Pd-Lösung, C_2H_6 durch Explosion mit beigemischter Luft und Bestimmung der CO_2-Menge und des O_2-Restes. Es ergab sich so die Zusammensetzung des K.W.-Gemisches. Die absolute Menge desselben und des H_2 gab die Messung der Zeit und der Strömungsgeschwindigkeit. Es ist nicht direkt festgestellt, ob leichtflüchtige K.W., wie CH_4 entstanden, da diese nicht ausgefroren wurden, zumal auch das Ausfrieren der anderen K.W. zunächst bloss zu etwa zwei Drittel gelang. Wie die Messung im Anfangs- und Endgasometer zeigte, entwichen etwa ein Drittel der K.W. mit dem Wasserstoff. Es ist natürlich möglich, dass deren Zusammensetzung etwas anders war, als die der kondensierten K.W., aber das ändert nichts Wesentliches an den calorischen Resultaten[2]).

§ 3. Wie schon erwähnt, ergaben nur die Versuche mit C_2H_4 Hydrierung und mögen daher zuerst besprochen werden. Nach längerem Auswaschen des Apparats mit aktivem Wasserstoff gelang es, die warm werdende Rekombinationszone hinter das U-Rohr zu legen, so dass das Calorimeter eine nur mässige Wärmeentwicklung von 17 cal/Min. anzeigte, die später abgezogen werden konnten. Bei Zumischung des C_2H_4 wurde sie etwa drei- bis viermal grösser. Die Versuche sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Berechnungsweise ergibt folgende Überlegung (erster Versuch). Bei einer Versuchsdauer von 50 Minuten waren durchgeleitet 6 cm³/Min. C_2H_4 und 32 cm³/Min. H_2, zusammen 300 cm³ C_2H_4 und 1600 cm³ H_2. Kondensiert wurden 200 cm³ Gas von der Zusammensetzung: 3 cm³ C_2H_2, 109 cm³ C_2H_4, 80 cm³ C_2H_6 = 192 cm³ K.W., gegenüber den hineingeschickten 300 cm³. Die gemessenen Gas-

[1]) TREADWELL, Helv. chim. Acta **2**, 60. 1919. [2]) Man hätte auch CH_4 mit aktiver Kohle oder dergleichen absorbieren können, es wäre aber schwierig und umständlich gewesen, die anderen K.W. wieder quantitativ herauszubekommen.

Tabelle 1.

Dauer in Min.	cm³/Min.		K. W.		Gesamt-wärme-tönung cal	Analyse der abgefangenen Gase in Prozent	Berechn. Bildungs-wärme	H Konz. Proz.
	H_2	C_2H_4	hinein cm³	hinaus cm³				
50	32	6	300	200	2390	1·6 C_2H_2; 1 O_2 54·4 C_2H_4; 3 H_2 40 C_2H_6	$2{\cdot}4 \cdot 10^5$	30
60	32	5·3	320	252	2212	2·5 C_2H_2; 1 O_2 55·5 C_2H_4; 2·5 H_2 38·5 C_2H_6	$1{\cdot}7 \cdot 10^5$	23
40	31	5	200	140·5	3343	2 C_2H_2; 2 O_2 43 C_2H_4; 2 H_2 51 C_2H_6	$5{\cdot}3 \cdot 10^5$	57
51	31	5	245	125	4325	1 C_2H_2; 0·5 O_2 38 C_2H_4; 4 H_2 56·5 C_2H_6	$4{\cdot}9 \cdot 10^5$	57

mengen müssen also vermehrt werden um $\frac{300}{192} = 1{\cdot}56$. Im Calorimeter wurde eine Wärmeentwicklung von 2390 cal beobachtet. Von dieser war zunächst ein Wärmeeffekt durch die spontane H-Vereinigung von 17 cal/Min. $= 50 \cdot 17 = 850$ cal abzuziehen. Der Rest von 1540 cal entstand durch die Bildung von $3 \cdot 1{\cdot}56 = 5$ cm³ C_2H_2 und $80 \cdot 1{\cdot}56 = 125$ cm³ C_2H_6 und $H + H = H_2$. Wenn wir die nebenhergehende[1]) C_2H_2-Bildung vernachlässigen, haben sich also 125 cm³ C_2H_6 gebildet oder $5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Mol. Man hat nun die Reaktionen

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 40000$$
$$C_2H_4 + H + H = C_2H_6 + a \qquad (1)$$
$$\overline{H + H = H_2 - 40000 + a}$$

Die gemessene Wärmetönung von 1540 cal sollte entsprechen der Reaktion:

$$5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}\, C_2H_4 + 2 \cdot 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}\, H = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}\, C_2H_6$$

oder

$$5{\cdot}6 \cdot 10^{-3} \cdot a = 1540 \text{ cal.}$$

[1]) Diese C_2H_2-Bildung schieben wir auf die Erhitzung des C_2H_4. Bekanntlich bildet sich rein „thermisch", z. B. im zurückgeschlagenen Bunsenbrenner, auch C_2H_2, und es sind schon bei mässigen Temperaturen (rund 500°) beträchtliche C_2H_2-Konzentrationen zu erwarten (vgl. v. Wartenberg, Z. physikal. Chem. **61**, 368. 1908); siehe auch Bates und Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2438. 1927.

Hieraus folgt für $a = 2{\cdot}8 \cdot 10^5$ cal und für $H + H = H_2 + 2{\cdot}4 \cdot 10^5$ cal. Wie die Tabelle 1 zeigt, kommen stets derartig hohe Werte für die H-Vereinigung heraus. Unzweifelhaft liegen aber alle bisherigen[1]) Werte bei $1 \cdot 10^5$ cal, und auch die neueste direkte Messung von BICHOWSKI und COPELAND[2]) gibt diesen Wert. Es ist damit klar, dass ausser der Reaktion (1) noch andere Reaktionen stattfinden, und zwar sehr stark wärmeliefernde. Die C_2H_2-Bildung spielt thermisch gar keine Rolle und es bleibt nur übrig anzunehmen, dass bei Gelegenheit der C_2H_6-Bildung eine starke nebenherlaufende H-Rekombination eintritt oder die ohne C_2H_4 stattfindende spontane H_2-Bildung etwa verdoppelt wird. Dass in der Tat diese Überlegung richtig ist, ergibt sich, wenn man umgekehrt mit einer Wärmetönung von $1 \cdot 10^5$ cal rechnet und daraus die H-Konzentration berechnet. Man findet dann die ganz plausiblen Werte der letzten Tabellenspalte.

§ 4. Wie schon erwähnt, geben auch C_2H_2 und C_2H_6 eine gewisse Wärmeentwicklung, grösser als CH_4 und N_2, ohne sich aber merkbar zu verändern. Die Tabelle 2 gibt das Resultat derartiger Versuche.

Die Wärmeentwicklung durch spontane H-Vereinigung schwankte erheblich nach jeder Unterbrechung der Versuche und war z. B. in der zuletzt gemachten CH_4-Serie trotz aller Mühe nur auf das Doppelte des früheren Betrags herunterzubringen. Durch etwas stärkere Abkühlung gelang es jetzt, wesentlich mehr von den K.W. zu kondensieren, etwa 90%.

Tabelle 2.

Zusatzgas	cm³/Min.		cal/Min.		K.W.		Zusammensetzung der K.W. in Prozent	
	H_2	Zusatzgas	ohne Zusatzgas	mit Zusatzgas	hinein cm³	hinaus cm³	hinein	hinaus
C_2H_2	29	4·0	17·3	65·0	300	270	> 99·7	97·5 C_2H_2, 1 H_2, 0 O_2, 0 C_2H_4
C_2H_2	29	5·0	22·5	62·1	200	184	> 99·7	96 C_2H_2, 1 H_2, 0 O_2, 0 C_2H_4
C_2H_6	28	6·4	17·4	47·3	250	202	100 C_2H_6	2·3 H_2, 0 C_2H_2, 0 O_2, 0 C_2H_4
C_2H_6	29	6·5	14·2	51·3	300	270	0 CO_2, C_2H_4, H_2	Rest C_2H_6 durch Explosion identifiziert
CH_4	29	4·4	29·7	33·2	—	—	96 CH_4, 4 H_2	Kein bei — 193° ausfrierbares Gas
CH_4	31	5·2	36	44	—	—	96 CH_4, 4 H_2	
CH_4	31	5·5	29·3	32·9	—	—	96 CH_4, 4 H_2	
N_2	29	6	14·7	15·3				

[1]) BONHOEFFER, loc. cit., S. 215. [2]) BICHOWSKI und COPELAND, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1315. 1928.

Zur Sicherheit wurden auch bei CH_4 noch die Abgase auszufrieren gesucht. Es kondensierte sich aber gar nichts, so dass man annehmen muss, dass CH_4 unverändert blieb.

Trotzdem also die Änderungen in der Zusammensetzung der K.W. unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenzen bleiben, ist die Wärmeentwicklung bei C_2H_2 und C_2H_6 beinahe ebenso gross wie beim H-aufnehmenden C_2H_4, bei CH_4 dagegen nur unwesentlich grösser. Die Einfügung des Calorimeters erlaubt offenbar besser als das bisher übliche Befühlen oder thermometrische Konstatieren der Temperaturerhöhung einen Schluss auf den Umfang der sich abspielenden Prozesse.

§ 5. Beim Zutreten von C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 wurden nur im Dunkeln nach Abschirmen der hellen H_2-Röhre sichtbare Leuchterscheinungen beobachtet, die mit Hinblick auf die kürzlich angestellten theoretischen Untersuchungen von Bonhoeffer und Haber[1]) näher verfolgt wurden. Etwa 15 cm dem H-Strom entgegen leuchtet das Gas blau, in der Nähe der Eintrittsöffnung der K.W. hellgrün und von einigen Zentimeter darunter an grau. Dieses graue Leuchten erstreckte sich beim C_2H_6 am weitesten bis zum Ende des U-Rohrs, nur einige Zentimeter weit aber bei C_2H_2. Mit einem Taschenspektroskop waren im blauen und grünen Teil das Swanspektrum ($—C \vdots C—$) und die CH-Bande bei 430 $\mu\mu$ zu sehen, im grauen nichts. Dieses Leuchten trat auf, wenn auch schwächer, solange noch Spuren von K.W. im Apparat waren. Erst nach tagelangem Durchleiten von N_2 konnte das schwache Leuchten nicht mehr wahrgenommen werden. Offenbar sammelten sich in den toten Räumen des Strömungsmessers (Kapillare mit Manometer) K.W. an, die erst langsam herausdiffundierten. Bei CH_4 trat nur ein ähnlich schwaches Leuchten auf, wie bei diesem Auswaschen mit N_2. Wir glauben deshalb, dass dieses Leuchten nur unwesentliche Nebenprozesse anzeigt, denn sonst hätten ja bei den sehr verschiedenen Reaktionen der K.W. Unterschiede auftreten und das Erscheinen der CH-Bande sich in den Reaktionsprodukten äussern müssen. Auffällig war noch eine weitere häufig auftretende Leuchterscheinung. In verschiedenen Abständen (von 30 bis 100 cm) vom U-Rohr, je nach dem Reinheitszustand der Röhren, leuchtete auf beiden Seiten scharf abgegrenzt auf etwa 5 bis 10 cm die Glaswand bei C_2H_6 rot und in einigem Abstand grün, bei CH_4 grün hell auf, bei den anderen K.W. nicht (nicht das Gas, sondern die Wand), ohne dass die Wand dabei

[1]) Bonhoeffer und Haber, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 263. 1928.

merklich warm wurde. Dieses Leuchten, besonders das grüne, konnte stets reproduziert werden, wenn hinter dem U-Rohr 20 cm lange waschflaschenartige Rohrstücke mit flüssiger Luft gekühlt wurden. Es trat hinter der Kühlstelle auf und auch, wenn keine K.W. beigemischt waren. Ein charakteristisches Spektrum war nicht zu sehen. Es sah so aus, als ob ein Stoff mit dem Gasstrom mitgeführt wurde und dort an der Wand katalytisch reagierte, wobei nur das scharfe beiderseitige Absetzen der Erscheinung unklar ist, das nicht etwa mit der Glassorte zusammenhängt.

§ 6. Als Resultat ergeben sich also folgende Tatsachen:

CH_4 ist fast inaktiv.

C_2H_2 und C_2H_6 bleiben unverändert, führen aber eine lebhafte H-Vereinigung herbei.

C_2H_4 wird zu C_2H_6 hydriert und führt nebenbei eine H-Vereinigung herbei, offenbar durch das gebildete C_2H_6. Ausserdem bildet sich etwas C_2H_2.

Die katalytische Wirksamkeit von C_2H_2 und C_2H_6 erinnert an die merkwürdige Katalyse der H-Vereinigung durch HCl, die sich nach Bonhoeffer vielleicht erklären lässt durch die beiden Folgereaktionen:

$$\text{a)}\quad HCl + H = H_2 + Cl \pm O \text{ cal}$$
$$\text{b)}\quad Cl + H = HCl + 100 \text{ cal.}$$

Bei C_2H_6 setzt diese Katalyse unbedingt voraus, dass in der ersten Reaktionsstufe eine Dehydrierung des Moleküls stattfindet. Bei einer Hydrierung nämlich können nur zwei Moleküle CH_4 oder ein Molekül CH_4 und das Radikal CH_3 entstehen, die dann in der folgenden Reaktionsstufe durch ein weiteres H wieder zu einem Molekül C_2H_6 regeneriert werden müssten:

$$C_2H_6 + H = CH_4 + CH_3$$
$$CH_3 + CH_4 + H = C_2H_6 + H_2,$$

ein offenbar unmöglicher Vorgang. Es bleibt also nur

$$C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$$
$$C_2H_5 + H = C_2H_6.$$

Diesen Vorgang haben Bonhoeffer und Haber (loc. cit.) bereits bei den Grenzkohlenwasserstoffen vorausgesagt und mit den nur zu schätzenden thermischen Daten wenigstens verträglich gefunden. Ebenso, nur viel schwächer, reagiert CH_4 unter vorübergehender Dehydrierung.

Dass C_2H_2 nicht hydriert wird, ist schwerer verständlich. Entweder wird es schon in der ersten Stufe dehydriert

$$C_2H_2 + H = C_2H + H_2$$
$$C_2H + H = C_2H_2$$

oder in der ersten Stufe hydriert, und dann das Radikal C_2H_3 anstatt weiter hydriert zu werden, dehydriert:

$$C_2H_2 + H = C_2H_3$$
$$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2.$$

Diese Dehydrierung ist aber einigermassen erstaunlich, denn thermochemische Schätzungen ergaben für die Hydrierungsreaktion:

$$C_2H_3 + H = C_2H_4$$

eine etwa doppelt so grosse Wärmeentwicklung. Es ist aus der organischen Chemie bekannt, dass C_2H_2 sich merklich schwieriger mit Cl_2 usw., HCl, H_2SO_4, $HClO$ umsetzt als C_2H_4. Die Hydrierung durch Metallwasserstoff dagegen erfolgt bei C_2H_2 mindestens ebenso leicht, wenn nicht leichter als bei C_2H_4, da man ja z. B. technisch C_2H_4 aus $C_2H_2 + H_2$ mit Pd, Ni herstellt, ohne dass das C_2H_4 sich dabei wesentlich in C_2H_6 umwandelt[1]). Dass aber hier beim atomaren H entweder direkt oder bei der nächstfolgenden Hydrierungsstufe eine Dehydrierung trotz der im ganzen wenigstens thermischen Begünstigung der Hydrierung stattfindet, vermögen wir nicht zu deuten. Aber Spekulationen erscheinen uns darüber zur Zeit noch nicht am Platze, wo die Struktur des C_2H_2-Moleküls noch nicht bekannt ist und einige Autoren ihm die Konstitution $H—\overset{II}{C}—\overset{II}{C}—H$ zuschreiben.

Dass C_2H_4 hydriert wird, ist nicht auffällig. Bei der grösseren Unwahrscheinlichkeit der Dreierstösse muss dabei das freie Radikal C_2H_5 intermediär auftreten. Ob die 1 bis 2% C_2H_2 dabei ihre Entstehung einer Dehydrierung durch H oder einem Gleichgewicht entsprechen, ist nicht sicher zu sagen, jedenfalls handelt es sich nur um eine Nebenreaktion.

Merkwürdig ist bei diesen Reaktionen, dass sie anscheinend praktisch vollständig verlaufen. Man sollte bei der Behandlung der K.W. mit H als Resultat mehr ein Gemisch aller möglichen Produkte erwarten, da nach den Überlegungen von Bonhoeffer und Haber

[1]) Auch E. Ott (Berl. Ber. **61**, 2119. 1928) weist darauf hin, dass sich C_2H_2-Verbindungen rasch zu C_2H_4-Verbindungen, diese aber viel langsamer zu C_2H_6-Verbindungen hydrieren lassen.

sowohl Hydrierungen wie Dehydrierungen zu erwarten sind, aber bei C_2H_2 entsteht praktisch nur C_2H_2, bei C_2H_6 nur C_2H_6 (nicht C_2H_4 oder C_2H_2), bei C_2H_4 nur C_2H_6 oder wenigstens in überwältigendem Umfange. Kleine, unserer Analysenmethode möglicherweise entgangene CH_4-Anteile ändern offenbar nichts an dieser Feststellung. Diese durchaus spezifische Wirkung legt uns daher die Ansicht nahe, dass die Behandlung der K.W. nicht zu einem so weit gehenden Abbau der K.W. zu C_2, CH usw., wie sie Bonhoeffer und Haber annehmen, zu führen braucht. Dass diese Moleküle vorhanden sind, ergibt ja ohne Zweifel das Auftreten ihrer Bandenspektren, wir glauben aber, dass sie nur Nebenreaktionen ihren Ursprung verdanken. Denn bei einem weitgehenden allgemeinen Abbau zu C_2, CH usw., ist nicht einzusehen, warum die K.W. nicht alle wenigstens ähnliche Endprodukte geben, sondern sich sehr verschieden und bei C_2H_2 sogar sehr unerwartet verhalten. Wir glauben daher auch den schwachen Luminescenzerscheinungen keinen entscheidenden Wert beilegen zu können.

Über die Dipolmomente einiger mono- und bisubstituierter Benzolderivate.

Von

P. Walden und O. Werner.

(Eingegangen am 13. 11. 28.)

Im Anschluss an früher von uns ausgeführte[1]), sowie bisher unveröffentlichte Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) einiger mono- und bisubstituierter Benzolderivate wurden die elektrischen Momente dieser Substanzen in Benzollösung bestimmt. Die erhaltenen Werte werden mit theoretisch auf Grund der Symmetrieverhältnisse des Benzolrings errechneten Momenten, sowie mit einigen neuerdings mit Hilfe der kritischen Daten errechneten Werten verglichen.

Bekanntlich gelingt es nach dem Vorschlag von P. Debye[2]) das elektrische Moment der Einzelmolekeln einer Dipolsubstanz durch Bestimmung der DK von Lösungen dieser Substanz in einem dipolfreien Lösungsmittel und Extrapolation der erhaltenen Werte auf unendliche Verdünnung zu errechnen.

Ist ε die DK der reinen Flüssigkeit, M das Molekulargewicht und d die Dichte der Substanz, so ist der Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P$$

ein Mass für die Polarisation der betreffenden Substanz. Diese Polarisation P ist jedoch zu unterscheiden von der durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung aus Lösungen erhaltenen Grösse P_∞, die bei assoziierten Flüssigkeiten von P beträchtlich abweichen kann.

Es rührt dies daher, dass P_∞ sich auf den Gaszustand, P dagegen auf die Flüssigkeit bezieht. In Flüssigkeiten mit Dipoleigenschaften wird nun eine Assoziation der Dipolmoleküle zu erwarten sein, was im allgemeinen eine Verringerung von P zur Folge hat. Somit ist der Ausdruck $\frac{P_\infty - P}{P_\infty}$ ein Mass für die Assoziation der betreffenden Substanz. Für Wasser ist z. B. P_∞ [gasförmig[3]) und aus Lösungen[4])]

[1]) Vgl. P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Chem. **111**, 465. 1924.
[2]) P. Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 597ff. [3]) M. Jona, Physikal. Ztschr. **20**, 15. 1919. R. Sänger und O. Steiger, Helv. phys. Acta **1**, 369. 1928.
[4]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 204. 1928.

$\sim 62\ cm^3$, aus der DK $= 81$ für flüssiges Wasser dagegen erhält man den Wert $P = 17{\cdot}4\ cm^3$; für obigen Ausdruck berechnet sich somit der Wert 0·72. Dem gegenüber stehen typisch nichtassoziierte Flüssigkeiten, wie z. B. Chloroform, dessen $P_\infty = 47{\cdot}5\ cm^3$ und dessen $P = 45{\cdot}7$ beträgt. Für obigen Assoziationsfaktor erhält man also im Falle des Chloroforms den Wert 0·038[1]).

P_∞ lässt sich nun in mehrere Komponenten aufspalten[2]). Zunächst ist darin der Anteil der durch die Elektronenverschiebung bewirkten Polarisation enthalten; dieser ist identisch mit der Molekularrefraktion P_E (genau genommen extrapoliert für die Wellenlänge λ_∞). Ausser der Verschiebung der Elektronen tritt aber unter der Einwirkung des elektrischen Feldes noch eine, wenn auch nicht sehr grosse, so doch immerhin merkbare Verschiebung der Atome innerhalb der Molekel gegeneinander ein, die Atompolarisation P_A. Diese kann geschätzt werden mit Hilfe der aus der DK der festen Substanz zu errechnenden Polarisation, vermindert um die Elektronenpolarisation. Und schliesslich kommt bei unsymmetrischen Molekülen noch ein letzter Anteil hinzu, die Einstellung der ganzen Molekel im elektrischen Feld, die als Orientierungspolarisation P_O bezeichnet wird.

Die Gesamtpolarisation P_∞ setzt sich demnach aus folgenden Anteilen zusammen:

$$P_\infty = P_E + P_A + P_O.$$

Die für die Beurteilung von Molekülsymmetrien wichtige Grösse P_O ist dann

$$P_O = P_\infty - (P_E + P_A).$$

Da die Abschätzung der Atompolarisation nicht immer möglich ist, so wird man im allgemeinen nicht P_O selber, sondern nach Abzug der Elektronenpolarisation P_E, die Summe $P_O + P_A$ erhalten.

Zwischen der Polarisation P und dem elektrischen Moment μ der Molekel besteht nach P. DEBYE[3]) folgender Zusammenhang:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

oder allgemeiner

$$PT = a + bT.$$

Hier entspricht a dem Anteil der Orientierungspolarisation und b dem der Elektronenpolarisation. Aus obiger Gleichung erhalten wir

[1]) J. W. WILLIAMS und KRCHMA, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1676. 1927.
[2]) Vgl. L. EBERT, Z. physikal. Chem. **113**, 1. 1924. [3]) P. DEBYE, loc. cit.

für a den Wert $\frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$, der uns nunmehr die Berechnung des Moments μ gestattet. Hier bedeuten $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ die AVOGADROsche Zahl, $k = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-16}$ die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur.

Die vorstehenden Gleichungen beziehen sich auf reine Stoffe, insbesondere im Gaszustand. Bei Gemischen setzt sich die Gesamtpolarisation $P_{1/2}$ additiv aus den Polarisationen der Komponenten zusammen:

$$P_{1/2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{d} = P_1 c_1 + P_2 c_2 .$$

Hier bedeutet ε die DK der Lösung, $M_1 c_1$ das Molekulargewicht bzw. den Molbruch des Lösungsmittels, und $M_2 c_2$ das Molekulargewicht bzw. den Molbruch des gelösten Stoffes, d die Dichte der Lösung und P_1 bzw. P_2 die Polarisationen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs. Aus vorstehender Gleichung erhält man für die Polarisation P_2 des gelösten Stoffs:

$$P_2 = \frac{P_{1/2} - P_1 c_1}{c_2} .$$

Der so erhaltene Wert P_2 entspricht der oben besprochenen Gesamtpolarisation P_∞; nach Abzug von $P_E + P_A$ erhält man nunmehr den Anteil der reinen Orientierungspolarisation P_O, mit dessen Hilfe wir das Moment μ nach der Gleichung berechnen können:

$$P_O = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

oder

$$\mu = \sqrt{\frac{P_O \cdot 9 \cdot kT}{4\pi N}} .$$

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die untersuchten Stoffe:

Fluorbenzol,
Jodbenzol,
o-*m*-*p*-Dibrombenzol,
o-*m*-*p*-Bromjodbenzol,
o-*m*-*p*-Chlortoluol,
o-*m*-*p*-Chlornitrobenzol.

In allen Fällen kam als Lösungsmittel reinstes Benzol (Kahlbaum, zur Molekulargewichtsbestimmung) zur Verwendung. Es wurde mehrfach über Natrium abdestilliert und auch über Natrium aufbewahrt.

Die Bestimmung der DK der reinen Flüssigkeiten und der Lösungen geschah mit Hilfe der früher beschriebenen Schwingungsapparatur[1]) unter Zugrundelegung der DRUDEschen Benzol-Acetongemische als Eichflüssigkeiten. Die Dichten der Lösungen wurden mit einem OSTWALDschen Pyknometer bestimmt. Die Reinigung der Substanzen, soweit sie flüssig waren, geschah durch fraktionierte Destillation. Die festen Verbindungen *o-m-p*-Chlornitrobenzol, *p*-Dibrombenzol und *p*-Bromjodbenzol wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

In den folgenden Tabellen bedeutet c_1 den Molbruch des gelösten Stoffs, c_2 den des Lösungsmittels, d bedeutet die Dichte der Lösungen, ε die DK der Lösung und $P_{1/2}$ die nach der Formel $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{d}$ jeweils errechnete Polarisation, wobei M_1 das Molekulargewicht des gelösten Stoffs, M_2 das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. P_∞ bedeutet den für die Tangente berechneten Endwert. Zur Berechnung wurden nur Punkte verwendet, die noch auf der durch den Nullpunkt gehenden Geraden liegen. Bei höheren Konzentrationen pflegt die $P - c_1$-Kurve, wahrscheinlich infolge zunehmender Assoziation[2]), mehr oder weniger stark abzubiegen. Die Genauigkeit des Wertes P_∞ beträgt etwa $\pm$ 2 cm³. Die Messtemperatur betrug durchschnittlich 20°. Die Dichtemessungen beziehen sich ebenfalls auf die Temperatur von 20°.

c_1	c_2	d	ε	$P_{1/2}$
		Fluorbenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0200	0·9800	0·8802	2·322	27·25
0·0346	0·9654	0·8823	2·361	27·83
0·0564	0·9436	0·8854	2·389	28·26
				$P_\infty = 69$
		Jodbenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0054	0·9946	0·8842	2·270	26·50
0·0334	0·9666	0·9169	2·331	27·92
0·0719	0·9281	0·9608	2·464	29·72
0·1282	0·8718	1·0259	2·594	31·85
				$P_\infty = 73$

[1]) P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physikal. Chem. **115**, 177. 1925.
[2]) Vgl. auch ROLINSKI, Physikal. Ztschr. **29**, 658ff. 1928.

c_1	c_2	d	ε	$P_{1/2}$
		o-Dibrombenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0079	0·9921	0·8889	2·307	27·06
0·0189	0·9811	0·9053	2·371	28·08
0·0359	0·9641	0·9353	2·471	29·66
0·0799	0·9201	0·9923	2·692	32·43
				$P_\infty = 117$
		m-Dibrombenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0049	0·9951	0·8845	2·282	26·68
0·0181	0·9819	0·9026	2·345	27·69
0·0379	0·9621	0·9311	2·412	28·89
0·1268	0·8732	0·9956	2·607	34·35
				$P_\infty = 93$
		p-Dibrombenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0028	0·9972	0·8814	2·262	26·37
0·0057	0·9943	0·8859	2·262	26·40
0·0146	0·9854	0·8988	2·262	26·47
0·0344	0·9656	0·9268	2·267	27·10
0·0699	0·9301	0·9758	2·284	27·36
				$P_\infty = 40·4$
		o-Bromjodbenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0022	0·9978	0·8817	2·273	26·53
0·0045	0·9955	0·8864	2·284	26·71
0·0131	0·9869	0·9025	2·336	27·59
0·0234	0·9766	0·9221	2·380	28·30
0·0725	0·9275	1·0137	2·654	32·56
				$P_\infty = 112$
		m-Bromjodbenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0031	0·9969	0·8834	2·274	26·55
0·0070	0·9930	0·8915	2·284	26·73
0·0175	0·9825	0·9108	2·288	27·57
0·0334	0·9666	0·9320	2·323	27·88
0·0861	0·9139	1·0367	2·502	30·80
				$P_\infty = 76$
		p-Bromjodbenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0039	0·9961	0·8852	2·270	26·50
0·0064	0·9936	0·8898	2·272	26·57
0·0107	0·9893	0·8977	2·274	26·65
				$P_\infty = 53$

c_1	c_2	d	ε	$P_{1/2}$
		o-Chlortoluol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0080	0·9920	0·8792	2·276	26·63
0·0111	0·9889	0·8807	2·285	26·77
0·0273	0·9727	0·8838	2·336	27·68
0·0394	0·9606	0·8872	2·416	28·24
0·0750	0·9250	0·8962	2·502	30·41
0·1649	0·8351	0·9172	2·812	35·40
0·1667	0·8333	0·9177	2·825	35·53
				$P_\infty = 80·60$
		m-Chlortoluol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0103	0·9897	0·8800	2·321	27·23
0·0172	0·9828	0·8820	2·363	27·95
0·0367	0·9633	0·8862	2·431	29·09
0·0862	0·9138	0·8969	2·638	32·38
0·1674	0·8326	0·9171	2·990	37·48
				$P_\infty = 95$
		p-Chlortoluol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0071	0·9929	0·8792	2·296	26·97
0·0146	0·9854	0·8810	2·336	27·54
0·0324	0·9676	0·8849	2·449	29·31
0·0868	0·9132	0·8981	2·716	33·34
0·1789	0·8211	0·9191	3·190	39·81
				$P_\infty = 105$
		o-Chlornitrobenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0047	0·9953	0·8820	2·365	27·80
0·0129	0·9871	0·8875	2·552	30·38
0·0221	0·9779	0·8932	2·775	33·21
0·0496	0·9504	0·9105	3·530	41·21
0·1059	0·8941	0·9452	5·622	55·46
				$P_\infty = 338·5$
		m-Chlornitrobenzol.		
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0084	0·9916	0·8827	2·406	28·45
0·0188	0·9812	0·8894	2·570	30·73
0·0341	0·9659	0·9010	2·838	34·06
0·0523	0·9477	0·9120	3·130	37·42
0·1097	0·8903	0·9461	4·267	47·80
				$P_\infty = 250$

c_1	c_2	d	ε	$P_{1/2}$
p-Chlornitrobenzol.				
0	1·0000	0·8775	2·262	26·36
0·0038	0·9962	0·8798	2·308	27·04
0·0117	0·9883	0·8851	2·372	28·01
0·0225	0·9775	0·8923	2·470	29·43
0·0420	0·9580	0·9051	2·648	31·93
0·0851	0·9149	0·9310	3·048	36·97

$P_\infty = 154$

Zur Berechnung der elektrischen Momente aus den vorstehenden Daten bedarf es der Kenntnis der Molekularrefraktionen P_E. Für eine Reihe der untersuchten Stoffe waren diese bisher nicht bekannt, so dass sie experimentell bestimmt werden mussten. Insbesondere fehlten vollständig irgendwelche Daten über die Refraktionen der festen Substanzen, wie der drei Chlornitrobenzole, des *p*-Dibrombenzols und des *p*-Bromjodbenzols. Aus der Literatur dagegen konnten entnommen werden die optischen Daten für *o*-*m*-Dibrombenzol [1]), sowie für die drei Chlortoluole [2]) und für Fluor- [3]) und Jodbenzol [2]).

Die Molekularrefraktionen für die festen Stoffe wurden bestimmt durch Untersuchung geeigneter Benzollösungen und Extrapolation der erhaltenen Werte auf den reinen Stoff. Über die Anwendbarkeit der Methode wurde zunächst durch eine Messung an *o*-Chlortoluol Klarheit geschaffen. Hier konnten sowohl Lösungen als auch der reine Stoff untersucht werden.

In der folgenden Tabelle geben wir zunächst die Daten für einige Lösungen von *o*-Chlortoluol. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Pulfrichschen Refraktometers bei 19° ausgeführt, bezogen auf die *D*-Linie.

Molenbruch *o*-Chlortoluol	Molenbruch Benzol	Brechungsindex	Dichte	Molekular-refraktion
0·4022	0·5978	1·51057	0·9631	30·31
0·5357	0·4643	1·51402	0·9915	31·59
0·7718	0·2282	1·51916	1·0418	33·74
1·0000	0	Extrapoliert . . .		35·85
Direkt gemessen . . .		1·5244	1·0807	35·84

[1]) Errera, Physikal. Ztschr. 27, 764. 1926. [2]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Tabellen, V. Aufl. [3]) Beilstein, Handb. d. anorg. Chem.

Die vorzügliche Übereinstimmung des direkt gemessenen und des extrapolierten Wertes zeigt, dass bei diesen Stoffen tatsächlich strenge Additivität vorliegt, und dass die Methode der Extrapolation zur Bestimmung der Molekularrefraktion aus Lösungen in unserem Falle tatsächlich anwendbar ist. Differenzen, die durch den Unterschied der aus Lösungen extrapolierten Dichte von der Dichte des festen Stoffs bedingt sind, sind nur gering und liegen innerhalb der Fehlergrenzen der übrigen Messungen. Die so erhaltenen Werte können mit guter Annäherung der Elektronenpolarisation gleich gesetzt werden. Schwieriger ist die Abschätzung von P_A. Direkt konnten hier die Werte für *o*- und *m*-Dibrombenzol der Arbeit von ERRERA[1]) entnommen werden. Um für die übrigen chlorierten, bromierten und jodierten Stoffe wenigstens einen Anhaltspunkt zu haben, wurden die Werte nach den Angaben von ERRERA (loc. cit.) für Dichlor-, Dibrom- und Dijodbenzol geschätzt. Dies Verfahren ist natürlich nicht ganz einwandfrei, doch fällt der Fehler nicht allzu sehr ins Gewicht, da die Grösse P_A im Verhältnis zu P_E und P_0 nur gering ist und die Berechnung von μ zudem mit der zweiten Potenz geht. Für die drei Chlornitrobenzole wurde auch diese Schätzung unterlassen, so dass in dem berechneten μ noch der Anteil für P_A mit enthalten ist, d. h. dass die tatsächlichen μ-Werte wohl noch um einen kleinen Betrag geringer (etwa 2%) sein werden als die hier angegebenen.

In der folgenden Tabelle sind alle zur Berechnung des Moments μ notwendigen Werte, sowie dieses selbst zusammengestellt. Unter der Rubrik DK ε sind die an den reinen Flüssigkeiten direkt gemessenen DK-Werte angeführt. In der Literatur fanden wir nicht die Werte für Fluorbenzol, Jodbenzol, *o*-*m*-Bromjodbenzol. Bei *o*- und *m*-Dibrombenzol sind in Klammern die Werte von ERRERA (loc. cit.) beigefügt. Bei den drei Chlortoluolen sind ebenfalls die eigenen Werte angeführt. Neuerdings wurden diese von R. N. KERR[2]) gemessen, doch wurden seine Messungen bei 58° ausgeführt, so dass seine Werte etwas niedriger als die unserigen, und daher nicht ganz vergleichbar sind.

[1]) ERRERA, Physikal. Ztschr. **27**, 764. 1926. [2]) R. N. KERR, Philos. Mag. (7) 3, 330. 1927:

$t = 58°$.

	ε	d
o-$C_6H_4CH_3Cl$	4·16	1·044
m-$C_6H_4CH_3Cl$	5·04	1·035
p-$C_6H_4CH_3Cl$	5·55	1·031

Formel	P_∞	P_E	P_A	P_O $(P_O + P_A)$	ε	$\mu \cdot 10^{18}$	Bemerkung
C_6H_5F	69	26·00 [1]	2·5 [6]	40·5	5·25 [5]	1·39	
C_6H_5J	73	39·14 [1]	1·00 [6]	32·9	4·45 [5]	1·25	
o-$C_6H_4Br_2$	117	39·82 [2]	3·8 [2]	73·4	7·20 [5] (7·50) [2]	1·87	1·56 [2]
m-$C_6H_4Br_2$	93	40·03 [2]	2·2 [2]	50·8	4·80 [5] (4·74) [2]	1·55	1·09 [2]
p-$C_6H_4Br_2$	40·4	39·72 [3]	1·0 [6]	0	(2·57) [2]	0	0 [2]
o-C_6H_4BrJ	112	46·87 [4]	2·0 [6]	63·1	6·80 [5]	1·73	
m-C_6H_4BrJ	76	46·87 [4]	1·5 [6]	27·6	4·58 [5]	1·14	
p-C_6H_4BrJ	53	46·89 [3]	1·0 [6]	5·1	—	0·49	
o-$C_6H_4CH_3Cl$	80·6	35·84 [5]	4·0 [6]	40·8	4·45 [5]	1·39	
m-$C_6H_4CH_3Cl$	95	36·05 [5]	4·5 [6]	54·5	5·55 [5]	1·60	
p-$C_6H_4CH_3Cl$	105	36·06 [5]	5·0 [6]	64·0	6·08 [5]	1·74	
o-$C_6H_4NO_2Cl$	338·5	36·34 [3]	—	302·2	—	3·78	4·25 [7]
m-$C_6H_4NO_2Cl$	250	36·36 [3]	—	213·7	—	3·18	3·38 [7]
p-$C_6H_4NO_2Cl$	154	36·38 [3]	—	117·6	—	2·36	2·52 [7]

Unter der Rubrik „Bemerkungen" haben wir vergleichsweise die von anderen Autoren ausgeführten Messungen wiedergegeben. Die drei Dibrombenzole sind bereits von ERRERA gemessen. Die von uns gemessenen Werte liegen nicht unerheblich höher, als die von ERRERA. Nur bei der para-Verbindung besteht Übereinstimmung. Ebenso ist auch beim o-Chlornitrobenzol die Abweichung von dem von HÖJENDAHL gegebenen Wert nicht unbeträchtlich. Die Übereinstimmung mit der m- und p-Verbindung ist dagegen verhältnismässig gut, wenngleich auch die Differenzen noch ausserhalb der durch die Methode gegebenen Genauigkeit liegen. Die Ursache dieser Unstimmigkeiten ist unbekannt, doch glauben wir weiter unten Gründe für die grössere Wahrscheinlichkeit unserer Werte anführen zu können.

Das vorstehend wiedergegebene Material lässt folgende Schlüsse zu:

1. Wir finden auch hier die bereits von anderen Autoren beobachtete Regelmässigkeit wieder, dass innerhalb der drei Isomeren ein Gang besteht, von der ortho- zur para-Verbindung oder umgekehrt, in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten. Bei Verbindungen mit zwei elektrisch gleichwertigen Substituenten, z. B. beim Dibrombenzol, ist zu erwarten, dass in der para-Stellung die grösste Symmetrie

[1]) Nach Literaturangaben berechnet (LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL sowie BEILSTEIN). [2]) Nach J. ERRERA (loc. cit.). [3]) Nach eigenen Messungen extrapoliert. [4]) Aus den Atomrefraktionen berechnet. [5]) Nach eigenen direkten Messungen. [6]) Schätzung. [7]) Nach HÖJENDAHL, Nature **117**, 892. 1926.

vorliegt; tatsächlich wird für das Moment der Wert $\mu = 0$ gefunden. Sind beide Substituenten nicht völlig gleich, aber doch ähnlich, so ist, wenn auch nicht ein völliges Verschwinden, so doch eine Abnahme der Momente von der ortho- zur para-Stellung zu erwarten. Diesen Fall finden wir beim Bromjodbenzol, sowie beim Chlornitrobenzol bestätigt. Entsprechend der grossen Ähnlichkeit von Brom und Jod ist das Moment des para-Bromjodbenzols sehr gering. Die Einführung der Nitrogruppe bedingt ein ausserordentlich starkes Anwachsen des Moments, das sich bis zu dem als aussergewöhnlich gross zu bezeichnenden Wert 6·05 für *o*-Dinitrobenzol[1]) steigern kann. Dementsprechend sind auch für Chlornitrobenzol relativ hohe Werte zu verzeichnen, die auch noch in der para-Stellung ein grosses Moment resultieren lassen.

Anders wird die Reihenfolge im Gang der Isomeren, wenn das Vorzeichen des elektrischen Charakters der beiden Substituenten verschieden ist. Ein Beispiel hierfür bilden die drei Chlortoluole, bei denen das Moment von der ortho- zur para-Stellung zunimmt. Die Methylgruppe ist als positiv, das Chlor hingegen als negativ zu werten; dementsprechend wird auch für die para-Stellung, bei der die beiden entgegengesetzten Substituenten sich diametral gegenüberstehen, das grösste Moment zu erwarten sein. Das Experiment bestätigt in der Tat diese Vorstellung.

2. Von Interesse dürfte fernerhin sein, die oben mitgeteilten experimentell gefundenen Daten mit theoretisch errechneten Momenten zu vergleichen. Bereits J. J. Thomson[2]) hat darauf hingewiesen, dass man unter der Voraussetzung, dass dem Benzol infolge seines vollständig symmetrischen Baues selber kein Moment zukommt, das experimentell gefundene Moment der Monosubstitutionsprodukte als allein durch die Einführung des Substituenten bedingt betrachtet werden kann. Nimmt man in erster Annäherung an, dass bei den bisubstituierten Derivaten die Valenzen sich unter einem Winkel von 60°, 120° und 180° ansetzen, so kann man durch einfache Vektorenzusammensetzung die resultierenden Momente errechnen. Für gleiche Substituenten würde das resultierende Moment sein:

$$\text{in ortho-Stellung} = a\sqrt{3}$$
$$\text{in meta-Stellung} = a$$
$$\text{in para-Stellung} = 0.$$

[1]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928. [2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **46**, 497. 1923.

Bei verschiedenen Substituenten:

$$\begin{aligned} &\text{in ortho-Stellung} = \sqrt{a^2 + b^2 + ab} \\ &\text{in meta-Stellung} = \sqrt{a^2 + b^2 - ab} \\ &\text{in para-Stellung} = a - b. \end{aligned}$$

Hier bedeuten a und b jeweils die Eigenmomente der Substituenten, entnommen aus den μ-Werten für die Monosubstitutionsprodukte. Rechnungen dieser Art wurden bereits von ERRERA[1]), HÖJENDAHL[2]), SMYTH und MORGAN[3]) ausgeführt. Neuerdings greift J. W. WILLIAMS[4]) das gleiche Problem auf. Schon J. J. THOMSON (loc. cit.) weist darauf hin, dass bei obigen Formeln selbstverständlich eine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten ausser acht gelassen ist. Übersehen wird aber scheinbar bei ihm, dass ausser der gegenseitigen Beeinflussung oder, vielleicht besser gesagt, im Zusammenhang damit, auch das elektrische Vorzeichen der Substituenten zu berücksichtigen ist. So vermag z. B. R. N. KERR[5]), der direkt auf die THOMSONsche Theorie Bezug nimmt, das Ansteigen der Polarisation (die ja mehr oder weniger mit dem Moment parallel geht) von der ortho- zur para-Verbindung, z. B. bei Brom- und Chlortoluol nicht zu erklären. Erklärlich wird diese Erscheinung erst, wenn man annimmt, dass in der para-Stellung in diesem Falle eine Summierung der Momente stattfindet, d. h. dass die Substituenten entgegengesetztes Vorzeichen tragen. Die obige Formulierung der Berechnung des Moments nach THOMSON müsste demnach noch mit geeignetem Vorzeichen versehen werden; die obigen Formeln wandeln sich alsdann um:

$$\begin{aligned} &\text{für die ortho-Stellung} = \sqrt{a^2 + b^2 - ab} \\ &\text{für die meta-Stellung} = \sqrt{a^2 + b^2 + ab} \\ &\text{für die para-Stellung} = a + b. \end{aligned}$$

Die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten hängt nun ebenfalls sehr wesentlich von dem Vorzeichen ab, welches man dem Substituenten erteilt. Substituenten mit gleichem Vorzeichen werden sich abzustossen trachten, sie werden in der ortho-Stellung den zwischen ihnen gebildeten Winkel zu vergrössern streben, d. h. wir werden in der ortho-Stellung ein kleineres Moment finden, als theoretisch unter der Voraussetzung des Winkels von 60° zu er-

---

[1]) ERRERA, J. Phys. Radium VI, **6**, 390. 1925. [2]) HÖJENDAHL, Nature **117**, 892. 1926. [3]) SMYTH und MORGAN, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030. 1927. [4]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 271, 683. 1928. [5]) R. N. KERR, loc. cit.

warten ist[1]). In der meta-Stellung wird die Beeinflussung verhältnismässig geringer, und in der para-Stellung am geringsten sein. Umgekehrt werden sich Verbindungen mit verschiedenem Vorzeichen verhalten. Hier steht zu erwarten, dass in der ortho-Stellung infolge gegenseitiger Anziehung der Winkel verkleinert wird, d. h. das experimentell für die ortho-Stellung gefundene Moment wird voraussichtlich etwas grösser sein als das theoretisch errechnete; in der meta-Stellung wird die gegenseitige Beeinflussung wiederum verhältnismässig gering sein und in der para-Stellung werden wir infolge der gegenseitigen Anziehung, die eine Krümmung des Substituenten aus der Ebene bewirken kann[2]), ein kleineres Moment erwarten können, als der exakten Addition der Vektoren entsprechen würde. Experimentell gefundene Abweichungen von den theoretisch unter obigen Voraussetzungen berechneten Momenten würden also als ein direktes Mass der gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten zu werten sein.

Kurz zusammengefasst werden wir also folgende Voraussagen machen können:

a) bei Substituenten mit gleichem Vorzeichen:

$\Delta\,(\mu_{\text{theor}} - \mu_{\text{exp}})$ positiv und zwar $o > m > p$,

b) bei Substituenten mit verschiedenem Vorzeichen:

$\Delta\,(\mu_{\text{theor}} - \mu_{\text{exp}})$ für ortho-Stellung negativ,
für para-Stellung positiv,
also etwa in der Reihenfolge $o < m < p$.

J. W. Williams[3]) gibt in seiner letzten Arbeit eine Tabelle der Einzelmomente der Substituenten einschliesslich ihrer Vorzeichen, die wir hier wiedergeben, vermehrt um die aus unseren oben stehenden Messungen an Fluor- und Jodbenzol folgenden Werte für Fluor und Jod als Substituenten am Benzolkern:

---

[1]) Vgl. auch Smyth und Morgan, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030ff. 1927. Angesichts der einstweilen noch bestehenden Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung der μ-Werte und der nicht unerheblichen Abweichungen der verschiedenen Beobachter voneinander, erscheint uns eine Berechnung der sich aus diesen Abweichungen ergebenden Valenzwinkel als verfrüht. Wir geben daher im folgenden nur qualitative Schlüsse. [2]) Vgl. in diesem Zusammenhang auch die recht grossen Momente, die Williams an para-Verbindungen mit zwei gleichen, aber sehr grossen Substituenten findet (Hydrochinondiäthyläther) und die räumlichen Betrachtungen, die er daran knüpft. Siehe auch Williams und Weissberger, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332. 1928. [3]) J. W. Williams, loc. cit.

Gruppe	Moment	Gruppe	Moment
NO_2	— 3·8	J	— 1·25
CHO	— 2·8	OCH_3	— 1·2
OH	— 1·7	$COOH$	— 0·9
Cl	— 1·55	CH_3	+ 0·4
Br	— 1·5	NH_2	+ 1·5
F	— 1·4		

Unter Zugrundelegung dieser Werte für die Einzelmomente haben wir im folgenden für eine grössere Zahl von bisubstituierten Benzolderivaten die Momente berechnet.

Bezeichnung	μ_{exp}	μ_{theor}	$\Delta\ (\mu_{theor} - \mu_{exp})$
o-Dichlorbenzol	2·25[1]	2·68	+ 0·43
m- „	1·48[1]	1·55	+ 0·07
p- „	0[1]	0	0
o-Dibrombenzol	1·87[2]	2·60	+ 0·73
m- „	1·55[2]	1·50	+ 0·05
p- „	0[2]	0	0
o-Dijodbenzol	1·82[3]	2·17	+ 0·35
m- „	1·01[3]	1·25	+ 0·24
p- „	0[3]	0	0
o-Bromjodbenzol	1·73[2]	2·38	+ 0·65
m- „	1·14[2]	1·39	+ 0·25
p- „	0·49[2]	0·25	— 0·24
o-Chlornitrobenzol	3·78[2]	4·76	+ 0·98
m- „	3·18[2]	3·30	+ 0·12
p- „	2·36[2]	2·25	— 0·11
o-Dinitrobenzol	6·05[4]	6·58	+ 0·53
m- „	3·81[4]	3·80	— 0·01
p- „	$<$ 0·3[4]	0	$<$ — 0·3
o-Xylol	0·52[4]	0·69	+ 0·17
m- „	—	0·40	—
p- „	0·06[4]	0	— 0·06
o-Chlortoluol	1·39[2]	1·39	0
m- „	1·60[2]	1·78	+ 0·18
p- „	1·74[2]	1·95	+ 0·21
o-Nitrotoluol	3·75[4]	3·61	— 0·14
m- „	4·20[4]	4·10	— 0·10
p- „	4·30[5]	4·20	— 0·10

[1]) Smyth und Morgan, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1536. 1928. [2]) Walden und Werner, vgl. diese Arbeit. [3]) Errera, Physikal. Ztschr. **27**, 764. 1926. [4]) Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 174 bis 181, 683 bis 688. 1928. [5]) Höjendahl, Nature **117**, 892. 1926.

Bezeichnung	μ_{exp}	μ_{theor}	$\Delta\,(\mu_{theor} - \mu_{exp})$
o-Kresol	1·44[1]	1·63 (1·93)	+ 0·19 (+ 0·49)
m- „	1·60[1]	1·93 (1·63)	+ 0·33 (+ 0·03)
p- „	1·64[1]	2·10 (1·30)	+ 0·46 (− 0·34)
o-Kresylmethyläther	1·00[1]	1·06 (1·44)	+ 0·06 (+ 0·44)
m- „	1·17[1]	1·44 (1·06)	+ 0·27 (− 0·11)
p- „	1·20[1]	1·60 (0·80)	+ 0·40 (− 0·40)
o-Chlorphenol	1·30[1]	2·82 (1·63)	+ 1·62 (+ 0·33)
p- „	2·40[1]	0·15 (3·25)	− 2·25 (+ 0·85)

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass unsere oben gemachten Voraussagen im grossen und ganzen recht gut bestätigt werden. Bei den zweifach substituierten Derivaten mit Substituenten von gleichem Vorzeichen verläuft der Gang der Differenzen tatsächlich in allen Fällen in der Richtung $o > m > p$, wobei Unterschiede von $\pm 0{\cdot}05$ innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Ebenso finden wir den Gang auch bei den Derivaten mit Substituenten mit verschiedenem Vorzeichen bestätigt; er verläuft hier von $p > m > o$. Freilich gibt es hier einige Ausnahmen. Beim Nitrotoluol sind alle Differenzen negativ, obgleich nur für die *o*-Verbindung eine negative Differenz zu erwarten gewesen wäre. Völlig dagegen versagt unsere Voraussage für die beiden Chlorphenole. Hier würde der Gang der Differenzen vielmehr richtig wiedergegeben werden, wenn man den einen der beiden Substituenten mit einem anderen Vorzeichen versehen würde als den anderen. Stellt man sich vor, dass das entgegengesetzte Vorzeichen etwa bei der NO_2-Gruppe und bei der NH_2-Gruppe daher rührt, dass zwar in beiden Fällen der Stickstoff mit dem Benzolkern verbunden ist, dass aber in dem einen Falle der negative Sauerstoff, in dem anderen Falle der positive Wasserstoff am äussersten Ende der Kette $O_2N{-}C_6H_4NH_2$ liegt, so müsste man logischerweise sagen: alle zusammengesetzten Substituenten sind schon selbst Dipole, und ihr Vorzeichen hängt davon ab, welches Atom mit dem Benzolring verbunden ist, bzw. welches Atom nach aussen liegt. Dementsprechend versehen wir ganz richtig die CH_3-Gruppe und die NH_2-Gruppe mit einem positiven Vorzeichen, nicht tun wir dies aber bei der OH-Gruppe und der OCH_3-Gruppe, obgleich der Wasserstoff und die CH_3-Gruppe nach aussen gerichtet sind. Hier liegt eine Inkonsequenz vor. Würde man z. B. bei den Chlorphenolen die OH-Gruppe, wie dies auch bei Williams (loc. cit.) geschieht, mit negativem Vorzeichen versehen, so führen unsere theore-

[1]) Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 174 bis 181, 683 bis 688. 1928.

tischen Rechnungen, die sich doch sonst ganz gut bewährt haben, zu völlig unsinnigen Resultaten (vorausgesetzt, dass die Messungen richtig sind). Den richtigen Gang erhalten wir erst, wenn wir die OH-Gruppe mit positivem Vorzeichen einsetzen [vgl. den Klammerausdruck[1])]. Vergleichen wir nun aber damit die Kresole, so finden wir, dass bei ihnen der Gang so verläuft, als wenn hier eine positive CH_3- einer negativen OH-Gruppe gegenüberstände. Die Rechnung mit zwei positiven Substituenten gibt einen völlig verkehrten Gang der Abweichungen, desgleichen würden wir nicht den Tatsachen gerecht werden, wenn wir bei den Kresylmethyläthern die OCH_3-Gruppe mit positivem Vorzeichen versehen würden.

Wir müssen hier von einer Deutung der beschriebenen Unregelmässigkeiten absehen, solange nicht weiteres experimentelles Material vorliegt. Wünschenswert wäre es, z. B. die Momente der Nitro- und Aminophenole, sowie der Dioxyverbindungen zu messen, sowie die Messungen an den Chlorphenolen mit Einschluss der *m*-Verbindung zu wiederholen. Da gegenwärtig über elektrische Momente sehr viel gearbeitet wird, andererseits unser oben mitgeteiltes Material zum Teil schon längere Zeit zurückliegt, so haben wir die genannten Messungen noch zurückgestellt, und veröffentlichen nur die vorliegenden Resultate.

Zum Schluss möchten wir noch auf eine neuere Arbeit von I. K. Syrkin[2]) hinweisen, der es unternimmt, Dipolmomente aus kritischen Grössen zu berechnen. Schon Debye[3]) und später auch L. Ebert[4]) weisen auf den Zusammenhang der Polarisation bzw. des Moments mit den kritischen Daten, bzw. mit der van der Waalsschen Konstante a hin.

Syrkin kommt zu der Gleichung:

$$\mu = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{a}, \tag{1}$$

wobei zu beachten ist, dass $\sqrt{a}$ von der Dimension eines Dipolmoments ist. Unter Verwendung der kritischen Grössen erhält er die Gleichungen:

[1]) Wir möchten in diesem Zusammenhange darauf hinweisen, dass bei der Messung des Kerreffekts die OH-Gruppe ausserordentlich viel Ähnlichkeit mit der NH_2-Gruppe zu haben scheint. Anilin, Toluidin einerseits, Alkohole wie Benzylalkohol andererseits, zeigen relative Kerrwerte mit negativem Vorzeichen. Beim Übergang vom Chlorbenzol zum Chlorphenol wird ebenfalls eine Verkleinerung der Kerrkonstanten gefunden. Kresol dagegen scheint sich auch im Bereiche der Kerrkonstanten dem Chlorphenol entgegengesetzt zu verhalten. [2]) J. K. Syrkin, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **174**, 47. 1928. [3]) P. Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 605ff. [4]) L. Ebert, Z. physikal. Chem. **113**, 22. 1928.

$$\mu = 1{\cdot}66 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{T_{kr}}{\sqrt{P_{kr}}} \tag{2}$$

bzw.

$$\mu = 3{\cdot}58 \cdot 10^{-21} \cdot \sqrt{T_{kr} \cdot V_{kr}}. \tag{3}$$

Das von ihm wiedergegebene Material stimmt im grossen und ganzen mit der experimentellen Erfahrung verhältnismässig gut überein und zeigt wesentlich dort Abweichungen, wo auch sonst die Theorie der übereinstimmenden Zustände versagt, insbesondere bei den assoziierten Substanzen. Im vorliegenden Falle war es von Interesse, die von ihm gegebenen Daten für die vier Halogenbenzole mit unserem experimentellen Material zu vergleichen. In der unten stehenden Tabelle bedeutet μ_{theor} das von SYRKIN nach Formel (2) berechnete Moment, μ_{exp} die experimentell gefundenen Werte.

Verbindung	μ_{theor}	μ_{exp}
Fluorbenzol	1·39	1·39
Chlorbenzol	1·57	1·55
Brombenzol	1·66	1·50
Jodbenzol	1·79	1·25

Die Tabelle zeigt, dass die von SYRKIN berechneten Werte dem Gang der experimentell gefundenen Momente nicht gerecht werden. Während sie bei ihm vom Fluor- zum Jodbenzol regelmässig ansteigen, zeigen die experimentellen Daten einen Kulminationspunkt bei Chlor- und Brombenzol und fallen zum Fluor- und Jodbenzol ab. Absolut genommen aber ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als befriedigend, im Falle des Fluor- und Chlorbenzols sogar als ausgezeichnet zu bezeichnen.

Leider liegen für die disubstituierten Derivate nicht genügend kritische Daten vor, um aus ihnen die Momente berechnen zu können, so dass wir über den Wert der Theorie noch kein abschliessendes Urteil sprechen können. Schon jetzt aber zeigt sich, dass die Theorie, auch abgesehen von den assoziierten Stoffen, bei einer Reihe verhältnismässig symmetrischer Moleküle in eklatanter Weise versagt. Wir geben hier nur die Werte für:

Verbindung	μ_{theor}	μ_{exp}
Benzol	1·36	0
Toluol	1·55	0·4
Mesitylen.	1·89	$<0{\cdot}2$
m-Xylol	1·72	$\sim 0{\cdot}3$

Die Rechnung zeigt, dass die SYRKINsche Theorie gerade dem für die elektrischen Momente so grundlegenden Einfluss der Symmetrie des Molekülbaues nicht gerecht zu werden vermag und es ihren Grundlagen nach auch nicht kann.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Polarisationen und Dipolmomente für Fluor- und Jodbenzol, sowie für *o-m-p*-Dibrombenzol, *o-m-p*-Bromjodbenzol, *o-m-p*-Chlortoluol und *o-m-p*-Chlornitrobenzol mitgeteilt.

2. Es werden die experimentell durch Extrapolation aus Lösungen bestimmten Molekularrefraktionen von *p*-Dibrombenzol, *p*-Bromjodbenzol und *o-m-p*-Chlornitrobenzol, sowie die aus direkten Messungen berechneten Werte für *o-m-p*-Chlortoluol mitgeteilt.

3. Direkte Messungen der Dielektrizitätskonstanten sind an folgenden Substanzen ausgeführt: Fluor- und Jodbenzol, *o-m*-Dibrombenzol, *o-m*-Bromjodbenzol und *o-m-p*-Chlortoluol.

4. Die erhaltenen Resultate werden besprochen und innerhalb der verschiedenen Isomeren ein Gang in der Änderung der Momente in Abhängigkeit von der Natur und der Stellung der Substituenten zueinander festgestellt. Bei *o-m-p*-Dibrombenzol, *o-m-p*-Bromjodbenzol und *o-m-p*-Chlornitrobenzol ändert sich das Moment in der Reihenfolge $o > m > p$. Beim *o-m-p*-Chlortoluol ist die Reihenfolge umgekehrt $p > m > o$.

5. Es werden theoretisch auf Grund der THOMSONschen Vorstellungen die Momente einer grösseren Zahl von bisubstituierten Benzolderivaten durch Vektorenzusammensetzung berechnet und mit dem experimentellen Befund verglichen. Dabei ist grösstenteils eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie festzustellen.

6. Eine Ausnahme bilden die Chlorphenole. In diesem Zusammenhang wird die Bedeutung des Vorzeichens der Substituenten diskutiert.

7. Die von SYRKIN auf Grund kritischer Daten berechneten Dipolmomente werden mit den experimentellen Resultaten verglichen. Seine Theorie trägt trotz mancher guter Übereinstimmung mit der Wirklichkeit den Symmetrieeigenschaften der Molekeln nicht genügend Rechnung und muss daher in wesentlichen Fällen versagen.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft, sowie des Elektrophysikausschusses durchgeführt.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
Oktober 1928.

Die röntgenographische Untersuchung des Mischkristallsystems $BaSO_4 + KMnO_4$.

Von

G. Wagner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 11. 28.)

Inhaltsangabe.

Es werden zehn Präparate $BaSO_4 + KMnO_4$ röntgenographisch vermessen und mit Aufnahmen von reinem $BaSO_4$ und $KMnO_4$ verglichen. Dabei ergibt sich eine mit dem $KMnO_4$-Gehalt wachsende Verschiebung der Debye-Scherrerlinien. Dieser Befund wird als Beweis dafür angesehen, dass es sich bei dem System $BaSO_4 + KMnO_4$ um echte Mischkristalle handelt.

Einleitung.

Die beiden Salze $BaSO_4$ und $KMnO_4$ erfüllen die drei Bedingungen, die nach den Überlegungen von H. G. GRIMM[1]) mindestens erfüllt sein müssen, damit zwei Stoffe Mischkristalle bilden können. $BaSO_4$ und $KMnO_4$ besitzen

1. den gleichen chemischen Bautypus: MXY_4,
2. gleichen Gittertypus: Raumgruppe V_h^{16} [2]),
3. ähnliche Atom- bzw. Ionenabstände:

$$BaSO_4\colon\ a = 8{\cdot}85;\ b = 5{\cdot}45;\ c = 7{\cdot}14\ \text{Å},$$
$$KMnO_4\colon\ a = 9{\cdot}10;\ b = 5{\cdot}69;\ c = 7{\cdot}40\ \text{Å}\ ^{2)}.$$

Die Ergebnisse der chemisch-analytischen und mikroskopischen Untersuchung des Mischkristallsystems $BaSO_4 + KMnO_4$, sowie einige daraus herleitbare Regelmässigkeiten für seine Bildung sind an anderer Stelle[3]) ausführlicher beschrieben und diskutiert worden. Als beweisend für das Vorliegen echter Mischkristalle wurde dort angegeben, dass

1. die Einzelkristalle homogen gefärbt erscheinen,
2. die eingebaute $KMnO_4$-Menge mit der $KMnO_4$-Konzentration der Fällungslösung wächst,
3. bei niedrigem Gehalt an $KMnO_4$ dessen Reaktionsfähigkeit durch eine Schutzwirkung des $BaSO_4$ herabgemindert wird,

[1]) H. G. GRIMM, Z. physikal. Chem. **98**, 353. 1921. Z. Elektrochem. **28**, 75. 1922. **30**, 467. 1924. Z. Kristallogr. **57**, 574. 1922. Handbuch der Physik, Bd. XXIV, S. 581ff. Berlin 1927. [2]) W. BASCHE und H. MARK, Z. Kristallogr. **64**, 1. 1926. [3]) H. G. GRIMM und G. WAGNER, Z. physikal. Chem. **132**, 131. 1928.

4. die Auflösungsgeschwindigkeit der Mischkristalle in konzentriertem H_2SO_4 mit dem $KMnO_4$-Gehalt stark ansteigt,

5. Debye-Scherrer-Aufnahmen von G. WAGNER der Mischkristalle das $BaSO_4$-Gitter zeigen, dessen Linien durch den Einbau des $KMnO_4$ ein wenig verschoben sind.

Eine solche Linienverschiebung kommt zustande durch das Auftreten eines neuen Gitters mit neuen geometrischen Dimensionen, die von denen der Ausgangsstoffe verschieden sind; sie ist beweisend für das Vorliegen von Mischkristallen. Denn nur diese zeigen eine derartige Änderung der Gitterkonstanten, wie zuerst von L. VEGARD und H. SCHJELDERUP[1]) experimentell bestätigt werden konnte. Mechanische Gemische zweier Stoffe dagegen zeigen die Linien beider unverschoben nebeneinander.

Die unter 5 angegebene Linienverschiebung ist nun an einer Reihe von Präparaten festgestellt und genauer verfolgt worden.

Experimenteller Teil.

1. Die Aufnahmemethode.

Zur röntgenographischen Untersuchung des Systems $BaSO_4 + KMnO_4$ kommt nur die Methode von DEBYE-SCHERRER oder eine ihrer Varianten in Betracht, da man bei der Fällung des $BaSO_4$ wie oben[2]) beschrieben, nur mikroskopisch kleine Kriställchen bekommt, so dass das Vermessen einzelner Kristalle nicht möglich ist. Eine einigermassen sichere Indizierung von Debye-Scherrerdiagrammen rhombischer Kriställchen lässt sich nur durchführen, wenn die Kantenlängen a, b, c des rhombischen Elementarparallelepipeds bekannt sind. Zur Indizierung der weiter unten beschriebenen Aufnahmen wurden die Längen dieser drei Kanten der Arbeit von W. BASCHE und H. MARK[3]) entnommen unter der Annahme, dass die Strukturen des von BASCHE und MARK untersuchten natürlichen Schwerspats und des gefällten $BaSO_4$ identisch seien. Die Berechtigung dieser Annahme wird durch die Identität zweier Debye-Scherreraufnahmen von fein gepulvertem Schwerspat und von gefälltem $BaSO_4$ erwiesen, die aus Tabelle 1 und Fig. 1 hervorgeht.

---

[1]) L. VEGARD und H. SCHJELDERUP, Physikal. Ztschr. **18**, 93. 1917. [2]) H. G. GRIMM und G. WAGNER, loc. cit., S. 134 und 138. [3]) W. BASCHE und H. MARK Z. Kristallogr. **64**, 1. 1926.

Tabelle 1. **Debyeaufnahmen von gefälltem $BaSO_4$ und von natürlichem Schwerspat.** Cu-k-Strahlung. $\lambda = 1{\cdot}538$ Å. $2r = 5{\cdot}72$ mm.

Glanzwinkel ϑ	$BaSO_4$	$20{\cdot}0_5$	$21{\cdot}1_5$	$22{\cdot}1$	—	—	$25{\cdot}3$	$26{\cdot}6$	$28{\cdot}0$	$28{\cdot}3$
	Schwerspat	—	$21{\cdot}1$	$22{\cdot}1$	$22{\cdot}8_5$	$24{\cdot}2_5$	$25{\cdot}2$	$26{\cdot}7$	$28{\cdot}0_5$	—
	$BaSO_4$	$29{\cdot}7$	$30{\cdot}8$	$32{\cdot}2$	$33{\cdot}4$	$36{\cdot}3$	—	$38{\cdot}3$	$39{\cdot}7$	
	Schwerspat	$29{\cdot}7$	$30{\cdot}9$	—	$33{\cdot}4$	$36{\cdot}3$	$37{\cdot}1$	$38{\cdot}3$	$39{\cdot}8$	
	$BaSO_4$	—	$42{\cdot}8$	$43{\cdot}8$	$45{\cdot}2_5$	$48{\cdot}9$	$58{\cdot}9_5$			
	Schwerspat	$40{\cdot}8$	$42{\cdot}8$	$43{\cdot}8$	$45{\cdot}2_5$	$48{\cdot}9$	$59{\cdot}1_5$	$61{\cdot}6$	$63{\cdot}5$	

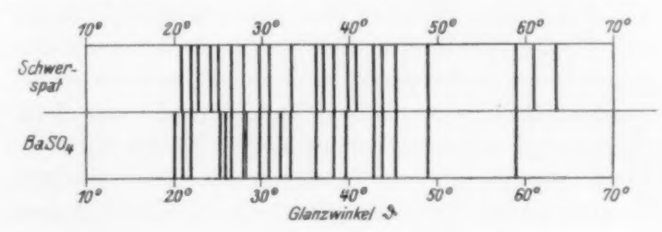


Fig. 1.

In Fig. 1 sind die aus den Debye-Scherreraufnahmen entnommenen Glanzwinkel untereinander aufgetragen, jede senkrechte entspricht also einem Linienpaar. Dass bei Schwerspat einige Linien auftreten, die bei dem gefällten Präparat fehlen und umgekehrt, rührt daher, dass die Zahl von Netzebenen, die mit genügender Intensität reflektieren können, bei rhombischen, also relativ niedrigsymmetrischen Kristallen sehr gross ist. Welche und wieviele von diesen zahlreichen Netzebenenscharen sich bei der jeweiligen Aufnahme gerade in Glanzwinkelstellung zum einfallenden Röntgenstrahl befinden, also eine Debye-Scherrerlinie liefern, ist Sache des Zufalls.

Bei der Wahl des Antikathodenmaterials und damit der geeigneten Wellenlänge war zu berücksichtigen, dass wegen des zu erwartenden geringen Effekts der Linienverschiebung eine möglichst grosse Dispersion erstrebt, also mit weicher Strahlung gearbeitet werden musste. Es wurden aus diesem Grunde alle Mischkristallaufnahmen mit Fe-k-Strahlung ausgeführt [λ-$k_\alpha = 1{\cdot}936$ Å], wobei der Nachteil, dass Eisen als Antikathode sehr rasch zerstäubt wird und die Belichtungszeiten dadurch und durch die starke Absorptionsfähigkeit des schweren Bariums sehr hoch werden, mit in Kauf genommen werden musste. Zur ersten Orientierung mit einer gewöhnlichen Debye-Scherrercamera

von 57·2 mm Durchmesser hergestellte Aufnahmen zeigten bereits ein
wahrnehmbare Linienverschiebung, wie dies bereits in der Arbeit vo
GRIMM und WAGNER[1]) behauptet wurde. Jedoch lag die Grösse de
Verschiebung nur wenig ausserhalb der Fehlergrenze der Messmethode.
Zudem ist der Einfluss der stets etwas verschiedenen Stäbchendick
der Aufnahmepräparate sehr störend, da auch er die Lage der Linie
etwas verschiebt, unter ungünstigen Umständen mehr, als durch di
Mischkristallbildung zu erwarten ist.

Zur Vermeidung dieses Fehlers wurden die endgültigen Aufnahmen
mit einer Camera nach SEEMANN-BOHLIN[2]) ausgeführt, bei der Spalt,
Präparat und Aufnahmefilm auf dem gleichen Zylindermantel liegen,
wodurch die Linien auf der dem Spalt abgewandten Seite eine scharfe
Begrenzung bekommen[3]) und sich leicht und genau vermessen lassen.
Zudem gewährleistet der grössere Durchmesser von 8·46 cm ein
grössere Auflösung, als sie mit den üblichen Debye-Scherrer-Camera
von 57·2 mm Durchmesser zu erreichen ist. Die Belichtungszeite
betragen trotzdem nur etwa ein Drittel der bei der Stäbchenmetho
erforderlichen, da die Intensität des Primärstrahles, der als breite
Fächer eine ziemlich grosse Fläche der Aufnahmesubstanz (etw
120 mm²) bestrahlt, gut ausgenutzt wird. Ausserdem kann der Ab
stand Antikathode-Substanz auf etwa 3 cm herabgedrückt werden,
was ebenfalls die Belichtungszeiten verkürzt. Eine Schwierigkeit lieg
darin, die pulverförmige Substanz genau auf den gleichen Zylinder
mantel mit dem Film zu bringen, was für das Eintreten der „fokus
sierenden" Wirkung der Anordnung und damit für das Erreichen scharfe
Linien Bedingung ist. Aus zahlreichen Versuchen ergab sich, dass dies
Bedingung am besten erreicht wird, wenn man die ganz fein gepul
verte Substanz auf ein Kartonblatt beutelt, das hauchfein mit Syn
detikon bestrichen ist, und das Pulver dann glatt walzt.

2. Die Durchführung und Vermessung der Aufnahmen.

Als Hochspannungsquelle diente eine Universal-Transverteranlag
von Koch & Sterzel, die Strahlung wurde einer Ionenröhre nac
HADDING mit Eisenantikathode entnommen; durch Schneidenau
nahmen an Calcit wurde die spektrale Reinheit der Eisenstrahlu
festgestellt. Die Justierung der Bohlin-Seemanncamera erfolgte, w

[1]) H. G. GRIMM und G. WAGNER, siehe Punkt 5, S. 2. [2]) Beschreibu
der Camera in der Dissertation von H. LANGE. Leipzig 1924. [3]) Nähere B
gründung bei H. BOHLIN, Ann. Phys. **61**, 412. 1920.

bei H. LANGE[1]) angegeben. Die Belichtungszeiten betrugen 3 bis 4 Stunden, je nach der Betriebszeit, die die Antikathode hinter sich hatte, bei einer Spannung von etwa 30 KV effektiv und 10 bis 15 Milliamp. Stromstärke. Zunächst wurden durch eine Reihe von Aufnahmen an *Al*-Folie und *NaCl*-Pulver die genauen Dimensionen der benutzten Bohlin-Seemanncamera[2]) ermittelt. Zur Ausmessung der Aufnahmen diente ein in 0·5 mm geteilter Glasmassstab, dessen Teilung mit einem Messmikroskop kontrolliert wurde. Es beträgt der durch diese Eichung ermittelte Durchmesser der Camera $84{\cdot}59_6$ mm, der Abstand vom Spalt bis zu einer Messmarke [vgl. Beschreibung der Camera[1])] 186·49 mm.

Dann wurden eine Reihe von $BaSO_4$-Aufnahmen hergestellt und vermessen zur Prüfung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode. Als mittlerer Fehler aus dreizehn Aufnahmen ergab sich für die von der Netzebenenschar 122 herrührende Schwärzung der Abstand Spalt—Linie im Mittel zu 78·9 ± 0·06 mm oder zu 27° 20·5 ± 1·2′, so dass sich der Netzebenenabstand auf ± 0·0015 Å oder ± 0·07 % genau feststellen lässt. Allerdings beträgt die grösste unter diesen dreizehn Aufnahmen auftretende Differenz 0·6 mm, so dass die Fehler bei nur weniger Aufnahmen entsprechend grösser werden können.

In der gleichen Weise wurden sodann Aufnahmen von reinem $KMnO_4$ und von zehn Mischkristallpräparaten mit 8·4, 9·6, 16·4, 19·3, 27·7, 33·0, 37·9, 47·5, 63·5 und 75·7 Molprozent eingebautem $KMnO_4$ gemacht und ausgemessen.

Ergebnisse.

Die Zahlenwerte dieser Aufnahmen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die erste Horizontalreihe enthält die Indizes, berechnet mittels der quadratischen Form[3]):

$$\sin^2 \vartheta = 0{\cdot}0119_5\, h^2 + 0{\cdot}0315_5\, k^2 + 0{\cdot}0183_7\, l^2.$$

In den folgenden Horizontalreihen sind jeweils unter *A* die gemessenen Abstände Spalt—Linie, unter *B* die daraus berechneten Glanzwinkel ϑ für die in der ersten Vertikalreihe bezeichneten Präparate[4]) aufgeführt. Die mit einem * versehenen Werte bei reinem

[1]) Siehe Zitat 2 auf S. 30. [2]) Die Camera liess Herr Prof. WIEN, Jena, in liebenswürdiger Weise durch seinen Institutsmechaniker anfertigen. [3]) W. BASCHE und H. MARK, Z. Kristallogr. **64**, 1. 1926. [4]) Die mit *Pe.* bezeichneten Präparate wurden von Herrn CLEMENS PETERS, das mit *Rb.* bezeichnete von Herrn MARTIN ROSENBLATT hergestellt, die mit *Wa.* bezeichneten sind eigene.

Tabelle 2. Bohlin-Seemannaufnahmen von $KMnO_4$, $BaSO_4$ und XXVId′ *Pe* und 609 *Rb*[1]). *Fe-k*-Strahlung.

Präparat	Indizes	002	210	102	211	012	112	020	212
$KMnO_4$	A	—	44·7	47·0	50·4	52·2	55·7$_5$	57·3*	63·5
	B	—	15·5	16·3	17·5	18·1	19·3	19·8$_5$	22·0
XXVI d′	A	—	45·6	—	51·0	—	56·0	58·4	64·0
Pe 63·5%	B	—	15·8	—	17·7	—	19·4	20·2$_5$	22·1$_5$
10 *Wa*	A	—	45·7	—	51·3	—	56·3	58·8	—
47·5%	B	—	15·8$_5$	—	17·8	—	19·5	20·4	—
XV e *Pe*	A	—	45·8	—	—	—	—	—	—
37·9%	B	—	15·9	—	—	—	—	—	—
13 *Wa*	A	—	—	—	—	—	—	—	—
33·0%	B	—	—	—	—	—	—	—	—
XV d *Pe*	A	—	—	—	—	—	—	—	—
27·7%	B	—	—	—	—	—	—	—	—
XV c *Pe*	A	—	—	—	—	—	—	—	—
19·3%	B	—	—	—	—	—	—	—	—
609 b *Rb*	A	—	46·0	—	51·5	—	56·6	59·0	—
16·4%	B	—	15·9$_5$	—	17·8$_5$	—	19·6	20·4$_5$	—
XV b *Pe*	A	—	—	—	—	—	—	—	—
9·6%	B	—	—	—	—	—	—	—	—
33 *Wa*	A	—	—	—	52·3	—	—	59·7	—
8·4%	B	—	—	—	18·1	—	—	20·7	—
$BaSO_4$	A	44·8	46·7	48·6	52·0	—	57·3	59·6$_5$	66·5
	B	15·5	16·2	16·5	18·0	—	19·8$_5$	20·7	23·0$_5$

Präparat	Indizes	004	123	230	214	323	512	521	133	332
$KMnO_4$	A	—	—	96·6	—	108·3*	109·8*	115·8	117·5*	118·3*
	B	—	—	33·4$_5$	—	37·5$_5$	38·1	40·1$_5$	40·7	41·0
XXVI d′	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pe 63·5%	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 *Wa*	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47·5%	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Es wurde nachträglich noch ein Präparat XXVIc′ *Pe* mit 75·7 Mol $^1/_1$ $KMnO_4$ vermessen mit nebenstehenden Werten:

den Mischkristallpräparaten 10, 13, 33 *Wa*, XVb, XVc, XVd, XVe, $\lambda = 1{\cdot}936$ Å. $2r = 84{\cdot}59_6$ mm.

220	302	221	013	113	122	410	303	Bemerkungen
67·6	70·3*	71·6*	73·2	75·3*	75·8	78·6*	86·7	Mittelwerte aus
23·4	$24{\cdot}3_5$	24·8	$25{\cdot}3_5$	26·1	$26{\cdot}2_5$	27·2	30·4	4 Aufnahmen
—	—	72·9	—	—	76·8	79·5	—	
—	—	$25{\cdot}2_5$	—	—	26·6	27·5	—	
—	—	73·6	—	—	77·4	80·0	—	
—	—	25·5	—	—	26·8	27·7	—	
—	—	—	—	—	77·5	80·0	—	Mittelwerte aus
—	—	—	—	—	26·9	27·7	—	3 Aufnahmen
—	—	—	—	—	77·8	—	—	
—	—	—	—	—	$26{\cdot}9_5$	—	—	
69·4	71·5	—	—	77·2	—	80·1	—	
$24{\cdot}0_5$	$24{\cdot}7_5$	—	—	$26{\cdot}7_5$	—	$27{\cdot}7_5$	—	
—	—	—	—	—	77·8	80·5	—	
—	—	—	—	—	$26{\cdot}9_5$	27·9	—	
70·0	—	74·3	—	77·8	78·1	80·4	90·0	
$24{\cdot}2_5$	—	25·7	—	26·9	$27{\cdot}0_5$	$27{\cdot}8_5$	31·2	
—	—	—	—	—	78·3	81·0	—	
—	—	—	—	—	27·1	$28{\cdot}0_5$	—	
70·7	—	—	—	—	78·3	81·0	90·4	Mittelwerte aus
24·5	—	—	—	—	27·1	$28{\cdot}0_5$	31·3	2 Aufnahmen
70·8	72·5*	74·8	—	$78{\cdot}2_5$*	78·9	81·1	90·7	Mittelwerte aus
$24{\cdot}5_5$	25·1	25·9	—	27·1	$27{\cdot}3_5$	28·1	31·4	12 Aufnahmen

430	215	142	531	006	106	623	614	Bemerkungen
120·3*	130·2	136·8	139·7	149·4*	151·0*	161·1*	165·6	Mittelwerte aus
$41{\cdot}6_5$	45·1	47·4	48·5	$51{\cdot}7_5$	52·3	$55{\cdot}8_5$	57·4	4 Aufnahmen
120·8	—	—	—	—	—	—	—	
41·9	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	

	211	112	212	220	113
A	50·6	55·5	64·4	68·5	76·4
B	$17{\cdot}5_5$	19·2	22·3	23·7	26·5

Tabelle 2.

Präparat	Indizes	004	123	230	214	323	512	521	133	332
XV e *Pe*	A	—	—	—	—	—	—	—	—	121·6
37·9%	B	—	—	—	—	—	—	—	—	$42{\cdot}1_5$
13 *Wa*	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33·0%	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XV d *Pe*	A	—	—	—	—	—	—	—	121·0	—
27·7%	B	—	—	—	—	—	—	—	41·9	—
XV c *Pe*	A	—	—	—	—	—	—	—	—	121·8
19·3%	B	—	—	—	—	—	—	—	—	42·2
609 b *Rb*	A	—	—	101·2	—	112·0	112·9	—	—	123·0
16·4%	B	—	—	$35{\cdot}0_5$	—	38·8	39·1	—	—	$42{\cdot}6_5$
XV b *Pe*	A	—	—	—	—	111·9	113·3	—	—	—
9·6%	B	—	—	—	—	$38{\cdot}7_5$	$39{\cdot}2_5$	—	—	—
33 *Wa*	A	—	—	101·9	—	—	113·5	120·0	—	123·4
8·4%	B	—	—	35·3	—	—	39·3	41·6	—	$42{\cdot}7_5$
$BaSO_4$	A	94·5	96·4	102·1	108·3	112·8	113·6*	120·4*	123·4*	124·3
	B	$32{\cdot}7_5$	33·4	35·4	37·5	39·1	$39{\cdot}3_5$	41·7	$42{\cdot}7_5$	$42{\cdot}9_5$

$KMnO_4$ und $BaSO_4$ sind berechnet worden. Es sind dies Werte von Linien, die entweder nur bei $KMnO_4$ und einem der Mischkristallpräparate oder bei $BaSO_4$ und Mischkristallen oder auch nur bei einem der Mischkristallpräparate aufgetreten sind. Dieses Fehlen oder Auftreten von Linien bei verschiedenen Aufnahmen hängt, wie oben bereits erwähnt, von der zufälligen Lagerung der Kriställchen in der bestrahlten Schicht ab. Es sind selbstverständlich nur Linien berechnet worden, deren Auftreten die Struktur der Barytgruppe auch tatsächlich gestattet. In einigen Fällen war die Indizierung nicht ganz eindeutig durchzuführen, da die Glanzwinkel verschiedener Netzebenenscharen praktisch gleich sind. Es wurde dann der Index derjenigen Netzebenenschar angegeben, die nach den Drehkristallaufnahmen von Basche und Mark die intensivsten Reflexe liefert. Der Inhalt von Tabelle 2 wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Dort ist als Ordinate der $KMnO_4$-Gehalt von 0 Molprozent [reines $BaSO_4$] bis 100 Molprozent [reines $KMnO_4$] aufgetragen und auf der Abszissenachse die Abstände Spalt—Linie für die in der Tabelle 2 aufgeführten Aufnahmen. Gleichindizierte Flächen bei reinem $KMnO_4$ und $BaSO_4$ sind durch die schrägen Geraden verbunden. Die in Tabelle 2 mit * als berechnet bezeichneten Punkte sind in der Fig. 2 durch $\wedge$ gekenn-

(Fortsetzung.)

430	215	142	531	006	106	623	614	Bemerkungen
—	—	—	—	—	—	161·0	—	Mittelwerte aus
—	—	—	—	—	—	55·8	—	3 Aufnahmen
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	160·7	—	
—	—	—	—	—	—	55·7	—	
—	—	—	—	—	—	161·0	—	
—	—	—	—	—	—	55·8	—	
125·7	—	—	144·0	—	—	—	—	
43·6	—	—	49·9	—	—	—	—	
—	—	—	145·0	156·4	157·8	166·8	—	
—	—	—	$50·2_5$	54·2	54·7	57·8	—	
—	—	—	144·5	—	—	—	—	Mittelwerte aus
—	—	—	50·1	—	—	—	—	2 Aufnahmen
125·6*	—	—	145·2	156·6*	158·7*	167·3	—	Mittelwerte aus
43·6	—	—	50·3	54·3	55·0	58·0	—	12 Aufnahmen

zeichnet. Für die Netzebenenscharen 122, 410, 230 und 332 sind dann noch aus den Glanzwinkeln ϑ die Netzebenenabstände berechnet und gegen den $KMnO_4$-Gehalt aufgetragen worden (Fig. 3).

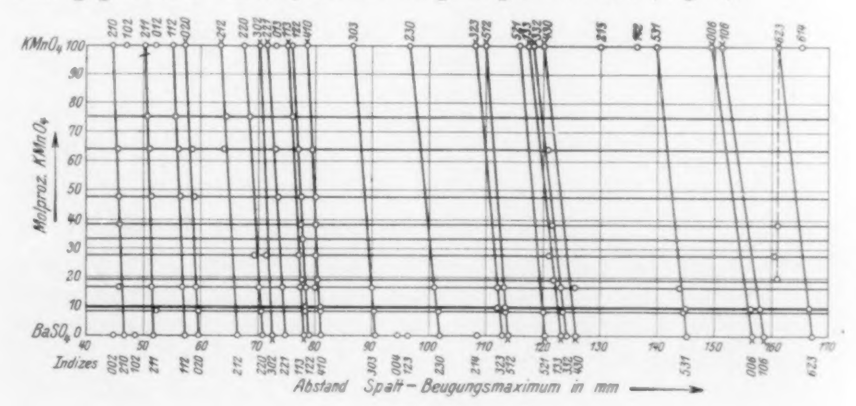


Fig. 2.

Diskussion der Ergebnisse.

Tabelle 2 und Fig. 2 zeigen völlig eindeutig, dass die Debye-Scherrerlinien von Mischkristallen $KMnO_4 + BaSO_4$ gegenüber denen

der reinen Komponenten verschoben sind, und zwar erfolgt die Verschiebung, wie Fig. 2 zeigt, bei allen Netzebenenscharen in dem gleichen Sinne und ist annähernd proportional dem $KMnO_4$-Gehalt. Dass die Proportionalität mit dem $KMnO_4$-Einbau auch für die Änderung der Netzebenenabstände angenähert gilt, zeigt Fig. 3. Die Abweichungen von der Geraden können durch die Fehler bei der Analyse und bei der Ausmessung der Filme verursacht sein.

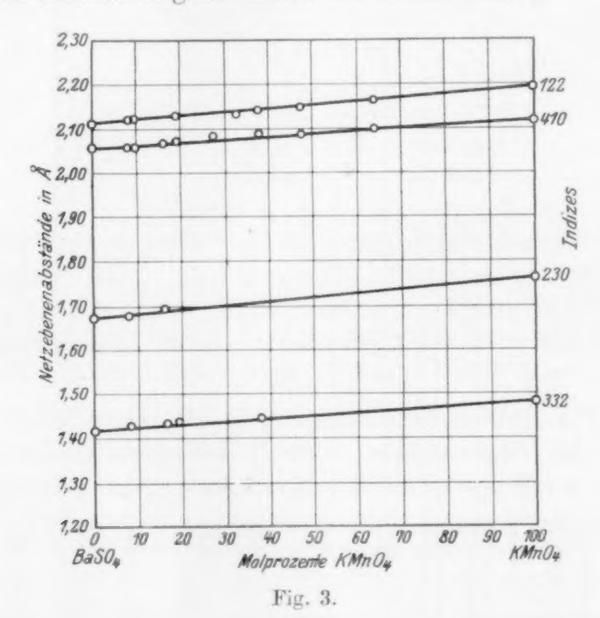


Fig. 3.

Aus dieser Linienverschiebung bzw. der regelmässigen Veränderung der Netzebenenabstände mit dem $KMnO_4$-Gehalt der roten $BaSO_4$-Kristalle ist nach dem eingangs Gesagten mit aller Schärfe auf das Vorliegen echter Mischkristallbildung zu schliessen. Nur so ist es zu verstehen, dass sich die Dimensionen im Gitter dieser Kristalle kontinuierlich ändern zwischen zwei Grenzen, die durch die beiden reinen Komponenten festgelegt sind.

Dieser Befund widerspricht der von D. Balarew geäusserten Auffassung[1]), dass das $KMnO_4$ in einer „Adsorptionsverbindung" $BaSO_4—H_2O—Ba(NO_3)_2$ „aufgelöst" wäre. Ein derartig kompliziertes System würde schwerlich das Röntgendiagramm des reinen $BaSO_4$

[1]) D. Balarew, Z. anorgan. Chem. **174**, 312. 1928.

ıit nur ein wenig verschobenen Linien zeigen. Auch lässt die Fällung les $BaSO_4$ mit äquimolekularen Mengen von K_2SO_4 und $Ba(NO_3)_2$ loch sicher nur eine ganz geringfügige Adsorption letzteren Stoffes rwarten, und es ist schwer vorzustellen, wie diese kleine Verunreini-ung die notwendige Bedingung sein soll für die Aufnahme von $KMnO_4$ n $BaSO_4$, besonders wenn man bedenkt, dass es sich um $KMnO_4$-Gehalte bis über 80 Molprozent[1]) handelt.

Um zu zeigen, dass bei der Adsorption von $Ba(NO_3)_2$ etwas von ler Mischkristallbildung prinzipiell Verschiedenes vorliegt, wurde $BaSO_4$ so gefällt, dass auf 1 Mol K_2SO_4 5 Mole $Ba(NO_3)_2$ kamen. Dieses 'räparat wurde 10 Tage unter reiner Mutterlauge stehen gelassen und

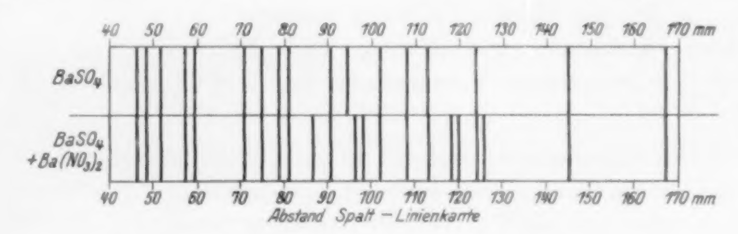


Fig. 4.

ıach dem Filtrieren durch ein Membranfilter ohne jedes Waschen ge-rocknet und analysiert. Es enthielt 15·7 Molprozent $Ba(NO_3)_2$. Das Debye-Scherrerdiagramm dieses Präparats zeigt keine Verschiebung egenüber reinem $BaSO_4$ (siehe Tabelle 3 und Fig. 4).

Es spricht auch dieser Befund dafür, dass das Mischkristallsystem $BaSO_4 + KMnO_4$ sich nicht in die von Balarew gegebene Systematik on Adsorptionsverbindungen einfügt.

'abelle 3. **Bohlin-Seemannaufnahmen von gefälltem $BaSO_4$** ıd $BaSO_4 + Ba(NO_3)_2$. Fe-k-Strahlung. $\lambda = 1{\cdot}936$ Å. $2r = 84{\cdot}59_6$ mm.

bstände Spalt- Linien- kante n Milli- metern	$BaSO_4$	46·7	48·6	52·0	57·3	59·6₅	70·8	74·8	78·9
	$BaSO_4 + Ba(NO_3)_2$	46·6	48·4	52·0	57·3	59·8	70·8	74·8	78·8
	$BaSO_4$	81·1	—	90·7	96·4	—	102·1	108·3	112·8
	$BaSO_4 + Ba(NO_3)_2$	80·7	86·7	90·5	96·5	98·3	101·9	108·0	113·1
	$BaSO_4$	—	—	124·0	—	145·2	167·3		
	$BaSO_4 + Ba(NO_3)_2$	118·5	120·0	124·2	126·0	145·2	167·3		

[1]) Nach neuen Versuchen von Grimm und Peters.

Zusammenfassung.

Es werden Debye-Scherreraufnahmen von Mischkristallen $BaSO_4 + KMnO_4$ mit einer Bohlin-Seemann-Camera hergestellt und vermessen.

Der Vergleich der Linien dieser Aufnahmen mit denen von $BaSO_4$ bzw. $KMnO_4$ ergibt eine Verschiebung, die angenähert proportional dem $KMnO_4$-Gehalt der Präparate erfolgt. Dementsprechend liegen die Netzebenenabstände der Präparate zwischen denen von reinem $BaSO_4$ und $KMnO_4$, wobei die Änderung dem $KMnO_4$-Gehalt angenähert proportional erfolgt.

Es werden diese Tatsachen als beweisend für die Mischkristallnatur des Systems $BaSO_4 + KMnO_4$ angesehen.

Eine Aufnahme von $BaSO_4 + 15{\cdot}7$ Molprozent adsorbierten $Ba(NO_3)_2$ zeigt keinerlei Verschiebung der $BaSO_4$-Linien.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg, wofür ich zugleich im Namen von Herrn Prof. GRIMM auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Dipolmomente, Assoziation und Ultraviolettabsorption aliphatischer Ketone und ihrer Lösungen.

I. Mitteilung einer Untersuchungsreihe über Lösungsmitteleinfluss und Reaktionsmechanismus vom Standpunkt der Dipoltheorie.

Von

K. L. Wolf

(Experimentell mitbearbeitet von E. Lederle.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 28.)

Nach allgemeineren Betrachtungen über Molrefraktion, Eigenfrequenzen und Absorption sowie über die beim Lösen auftretenden Kräfte wird an Hand einiger Beispiele erläutert, wie man die Vorstellung der permanenten Dipole zum Verständnis der organischen Reaktionen heranziehen kann. Es wird weiter berichtet über eine Bestimmung der Dipolmomente und des Assoziationsgrades homologer aliphatischer Ketone (Ziffer 4). Ferner ist die Ultraviolettabsorption eben dieser Ketone in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht worden und zusammen mit den Messungen der Molekularpolarisation in Ziffer 6 diskutiert. An Resultaten seien genannt: Parallelität der Grösse der Banden-Verschiebung, des Assoziationsgrades und der Reaktionsfähigkeit; Einfluss der abschirmenden Wirkung indifferenter CH_2-Gruppen auf die polare Gruppe, Zuordnung der beiden Absorptionsbanden der Ketone zu bestimmten Elektronenübergängen, Deformation des C-Oktetts durch Einlagerung von Wasserstoffkernen.

Aus der grossen Anzahl von Untersuchungen über den Einfluss der sogenannten indifferenten Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen[1]) geht hervor, dass Beziehungen bestehen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und zwar, wie Nernst[2]) es formuliert, derart, dass die Lösungsmittel mit grosser dissoziierender Kraft, d. h. grosser Dielektrizitätskonstante im allgemeinen dem gelösten Stoff die grössere Reaktionsgeschwindigkeit erteilen. Eine ins Einzelne gehende, molekulartheoretisch folgerichtige Klärung dieses Zusammenhangs ist indes für die hier in Frage stehenden Nichtionenreaktionen, also für das Gros der organischen Reaktionen, noch keineswegs erreicht. Das hat seinen

[1]) Als erste systematische Untersuchung dieser Art ist die von Menschutkin (Z. physikal. Chem. **6**, 41. 1890) zu nennen. Weitere diesbezügliche Literatur siehe bei Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. S. 399ff. Leipzig 1924.
[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 8. bis 10. Aufl. S. 652. Stuttgart 1921.

Grund, wenigstens grossenteils, darin, dass eine einfache Vorstellung, die als umfassende Grundlage für das Verständnis des einzelnen Elementarprozesses dienen könnte — etwa ähnlicher Art, wie für die Ionenreaktionen die Vorstellung der zwischen den Ionen bestehenden rein elektrostatischen Kraftwirkung — hier lange Zeit nicht existierte.

Nun hat in den letzten Jahren DEBYE[1]) auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten den Begriff der permanenten Dipole in die Molekularphysik eingeführt und damit die Vorstellung entwickelt, der für die organischen Reaktionen eine ebenso umfassende Bedeutung zukommen dürfte, wie den Ionen in der anorganischen Chemie. Es erscheint heute möglich, auf Grund der Theorie der molekularen Dipole den sehr vielen Nichtionenreaktionen zugrunde liegenden Einzelprozess (von der zwischen zwei Dipolmolekülen bzw. zwischen Dipolmolekül und Nichtdipolmolekül bestehenden Kraftwirkung ausgehend) zu verfolgen[2]). In einer Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre treten Überlegungen dieser Art mehr und mehr hervor. Systematische Messungen über den Einfluss der Grösse und des sterischen Einbaues der polaren Gruppen sind bisher noch nicht bekannt geworden. In einer Reihe folgender Abhandlungen soll über Untersuchungen dieser Art berichtet werden, die bereits seit einiger Zeit im chemischen Institut in Königsberg in Angriff genommen sind und sich das Studium des Reaktionsmechanismus sowie der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Art und Grösse der polaren Gruppen (und der Polarisierbarkeit) der Reaktionspartner zum Ziele gesetzt haben.

Als geeignete Untersuchungsmethode der primär wichtigsten Frage nach dem Einfluss der verschiedenen „indifferenten“ Lösungsmittel auf den Bau und die Reaktionsfähigkeit der gelösten Moleküle sowie

---

[1]) P. DEBYE, Physikal. Ztschr. **13**, 97. 1912. Handbuch der Radiologie, Bd. 6. Leipzig 1925.

[2]) Es sei hier bereits betont, dass es prinzipiell möglich sein sollte, mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Methoden zu entscheiden, ob und in welchem Falle der Vorgang einer organischen Reaktion, bei der neue Hauptvalenzbindungen entstehen, so verläuft, dass primär die beiden reagierenden Moleküle auf Grund ihrer permanenten Dipole (bzw. eines permanenten und eines induzierten Dipols) sich aneinander lagern (Assoziation, Molekülverbindung) und dann erst, auf Grund eines — zu aktivierenden — Elektronensprungs in die normale Valenzverbindung übergehen. Der Primärvorgang müsste dabei mit der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen, der sekundäre als Zeitreaktion verlaufen. Über derartige Versuche soll später berichtet werden.

nach dem die Dipolwirkung abschirmenden Einfluss indifferenter Gruppen im Dipolmolekül (sterische Hinderung) wurde dabei eine Kombination von Messungen der Ultraviolettabsorption und der Molekularpolarisation von Lösungen geeigneter homologer Reihen organischer Dipolmoleküle in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur gewählt, wobei die Lösungsmittel von dipollosen, wie Hexan und Benzol, bis zu starken Dipolflüssigkeiten variiert werden.

1. Molrefraktion und Eigenfrequenzen.

Den Einzelmessungen muss zunächst eine Reihe allgemeinerer, aus der Molekularphysik und der Dipoltheorie sich ergebender Gesichtspunkte vorausgeschickt werden, da eine zusammenfassende Betrachtung dieser Art noch nicht besteht. Wir gehen aus von der Molrefraktion[1]) reiner Stoffe, die zufolge der auf der Elektronentheorie basierenden Dispersionstheorie dargestellt wird durch Gleichung (1):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d}=\sum\nolimits_i \frac{C_i}{\nu_i^2-\nu^2}\,\frac{M}{d}=\sum\nolimits_i \frac{C_i}{\nu_i^2-\nu^2}\cdot\frac{N_L}{N}\,. \tag{1}$$

Darin bedeutet n den Brechungsexponenten für die Frequenz ν, M das Molekulargewicht, d die Dichte, N_L und N die Zahl der Moleküle im Mol bzw. im Kubikzentimeter, und die einzelnen ν_i die Absorptionsfrequenzen der betreffenden Atom- oder Molekülart, bzw. bei Lösungen die sämtlichen Eigenfrequenzen sämtlicher Bestandteile. Die C_i sind den ν_i zuzuordnende Konstanten, die die Stärke der Absorptionsstellen, deren Lage durch die ν_i bestimmt ist, als molekulare Konstanten enthalten. Es ist nämlich

$$C_i=\frac{N\cdot e^2 p_i}{3\,m\pi}\,,$$

worin die p_i die Zahl der pro Molekül an der betreffenden Absorption beteiligten Elektronen[2]), die „Zahl der Dispersionselektronen", bezeichnet. Das Vorhandensein mehrerer ν_i und p_i bei nur einer Molekül- oder Atomart ist so zu verstehen, dass dem einzelnen Atom oder Molekül eine grosse Anzahl von Eigenfrequenzen (Absorptionsfrequenzen) zukommt, die theoretisch alle in die Formel eingehen sollten. Doch sind die meisten dieser Absorptionsstellen so schwach, dass sie gegenüber

---

[1]) Bezüglich Ableitung der Formeln und einschlägiger Literatur sei auf den Artikel über Molrefraktion von K. L. Wolf im Handbuch der Physik, Bd. XX, Kap. 10, Abschn. V, Leipzig 1928/29, sowie auf den Artikel von Jaffé im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIX, Leipzig 1928, verwiesen.

[2]) Die Drudesche Beziehung „Zahl der Dispersionselektronen = Zahl der Valenzelektronen" gilt in dieser Form nur angenähert. Dagegen ergibt sich in der quantentheoretischen Deutung, in der die p_i mit den Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten verknüpft sind (siehe R. Ladenburg, Z. Physik 4, 451. 1921, sowie den Artikel von Herzfeld über Quantentheorien der Dispersion im Handbuch der Physik, Bd. XX, Kap. 10, Abschn. IV) eine ähnliche Beziehung: Der Thomas-Kuhnsche Summensatz. Näheres siehe in den Abschn. IV und VI des zitierten Artikels von K. L. Wolf und K. F. Herzfeld im Handbuch der Physik, Bd. XX.

den stärkeren vernachlässigt werden können. Es handelt sich hier ja überall um die Molrefraktion im sichtbaren Spektrum oder um den Beitrag der Elektronenverschiebungspolarisation zur Molekularpolarisation, d. h. um die auf unendlich lange Wellen extrapolierte Molrefraktion. Da von den Eigenfrequenzen also hier zunächst nur die mit Elektronensprüngen verknüpften in Betracht kommen und da ferner nur solche Stoffe untersucht werden, bei denen diese im ultravioletten Teil des Spektrums liegen, sind nämlich die Nenner $(\nu_i^2 - \nu^2)$ jeweils recht gross und der Beitrag zur Molrefraktion wird nur dann beträchtlich, wenn die Zähler, d. h. die p-Werte, nicht zu klein sind, in allen praktischen Fällen etwa nur dann, wenn sie nicht kleiner als 0·01 sind. Die Erfahrung zeigt nun, dass bei Atomen im allgemeinen bereits zwei ν_i zur Darstellung der Dispersion ausreichen, von denen das eine der Resonanzlinie, das andere der an die vollständige Ionisierung anschliessenden kontinuierlichen Absorption zuzuordnen ist[1]). Bei den Molekülen sind die Eigenfrequenzen dadurch, dass sich den Elektronensprüngen Oszillations- und Rotationssprünge überlagern, wesentlich zahlreicher. Doch kann man dort die sämtlichen einem Elektronensprung zukommenden (entsprechend der geringen Grösse der Oszillations- und Rotationsquanten nahe beieinander liegenden) Absorptionsfrequenzen in einer mittleren Frequenz zusammenfassen, die eine Art Schwerpunkt der gesamten mit dem betreffenden Elektronensprung verknüpften Absorption darstellt, so dass auch bei Molekülen im allgemeinen zwei Eigenfrequenzen ausreichen[2]). Bei Lösungen gilt für jede einzelne Komponente das eben Gesagte.

Die ν_i der Gleichung (1) sind aber nicht etwa identisch mit den tatsächlich in Absorption bei den festen und flüssigen Stoffen beobachteten Absorptionsfrequenzen. Sie stellen vielmehr die den freien Atomen, Ionen, Molekülen oder Molekülgruppen zukommenden Eigenfrequenzen dar. Will man aus der Dispersionsformel die direkter optischer Messung zugänglichen Absorptionsstellen kennen lernen, so muss man die Gleichung (1) in die Gestalt der $n^2 - 1$-Formel:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{C'_i}{\nu'^2_i - \nu^2} \qquad (2)$$

bringen. Dies ist die Form der Dispersionsgleichung, die vor Ableitung der Formel (1) üblich war. Beide Formeln (1) und (2) lassen sich an der Erfahrung bestätigen. Formel (1) ist aber Formel (2) überlegen, einmal weil sie die bessere Ableitung[3]) andererseits weil sie den weiteren Geltungsbereich hat, da sie auch für Lösungen und Mischungen und bei Aggregatzustandsänderung ihre Gültigkeit behält, während (2) im letzteren Fall versagt und bei Mischungen eine Aufteilung der Molrefraktion in die Beiträge der einzelnen Komponenten nicht zulässt. Diese Auf-

[1]) K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. Phys. **76**, 71, 567. 1925. **78**, 35. 1925.

[2]) Siehe z. B. H. Schüler und K. L. Wolf, Z. Physik **34**, 343. 1925 (H_2); O. Fuchs, Z. Physik **46**, 519. 1928 (CO_2). Über weitere Literatur siehe in den zitierten Handbuchartikeln.

[3]) Die Ableitung der Formel (2) geschieht so, dass man als erregende Kraft, die das Einzelatom polarisiert, nur den elektrischen Lichtvektor in die Bewegungsgleichung des Resonators einsetzt. Bei dichter Packung der Moleküle ist aber die erregende Kraft nicht mehr mit der äusseren Feldstärke identisch, sondern wird auch noch von den Nachbarmolekülen mitbestimmt, die durch das äussere elektrische

teilung ist aber wichtig, wenn man den Beitrag einzelner Bestandteile, z. B. eines heteropolaren Kristalls oder der einzelnen Komponenten einer Lösung zum Brechungsexponenten bzw. zur Molrefraktion kennen lernen will[1]). Eine solche Zerlegung gestattet nur die $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ - Formel, in der die Gesamtpolarisation additiv aus den Einzelpolarisationen zusammengesetzt ist. Diese Formel enthält aber nicht die tatsächlich in Absorption auftretenden, sondern die dem einzelnen Resonator zukommenden Eigenfrequenzen. Die bei dichter Packung beobachtbare Absorption ist davon verschieden und ist bestimmt durch Formel (2). Wir werden also, falls eine Zerlegung vorgenommen werden muss, immer Gleichung (1), falls eine Beziehung der beobachteten Absorption zu den Eigenfrequenzen der Dispersionsformel gesucht werden soll, stets eine Gleichung der Gestalt (2) verwenden müssen. Da ist es nun wesentlich, dass die beiden Gleichungen durch eine einfache Umrechnung ineinander übergeführt werden können, die für den Fall nur einer Resonatorenart wie folgt aussieht[2]):

$$n^2 - 1 = \frac{3C}{\nu_0^2 - C - \nu^2} = \frac{C'}{\nu_0'^2 - \nu^2}. \tag{3}$$

Es tritt also an Stelle von ν_0 der Ausdruck $\sqrt{\nu_0^2 - C}$. D. h., wir beobachten den Absorptionsstreifen optisch an einer Stelle ν_0', die gegenüber der Eigenfrequenz ν_0 des einzelnen Resonators nach Rot verschoben ist, etwa so, als sei das Molekül bei seiner Schwingung durch die anderen Moleküle belastet. Auch für den meist auftretenden Fall mehrerer Resonatorenarten lässt sich die Umrechnung stets durchführen[3]). Die dann auftretenden ν_i' sind aber nicht mehr nur durch die entsprechenden ν_i und C_i, sondern durch die ν_i und C_i sämtlicher Bestandteile bestimmt, was die Rechnung lediglich etwas kompliziert. Im Einzellfall muss jedenfalls immer zwischen den Gleichungen (1) und (2) gut unterschieden werden.

2. Zusammenhänge zwischen Molrefraktion, Absorption, Molekularpolarisation und den beim Lösen auftretenden Kräften.

Für Lösungen folgt aus (1) die sogenannte Mischungsregel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{P}{d} = \sum_i \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\,\frac{P_i}{d_i} \tag{4}$$

in der P_i die Gewichtsmenge des Teils der Lösung mit der Dichte d_i und dem Brechungsexponenten n_i bedeutet. P ist das Gewicht der

Feld ebenfalls polarisiert sind und als Moleküle mit induziertem Dipolmoment auf das betrachtete Molekül einwirken. Berücksichtigt man dieses innere Feld, so führt das, wie LORENTZ (WIED. Ann. Phys. **9**, 641. 1880) und LORENZ (WIED. Ann. Phys. 11, 70. 1880) gezeigt haben, zu Formel (1). Für Gase (Fehlen dichter Packung) ist (1) mit (2) identisch, da dann $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ durch $\frac{n^2-1}{3}$ ersetzt werden kann.

[1]) Siehe z. B. K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1923; K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Phys. **78**, 35, 195. 1925. [2]) M. PLANCK, Berl. Ber. 1905. G. H. LIVENS, Philos. Mag. **24**, 268. 1912. [3]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Phys. loc. cit.; wieviel diese Verschiebung ausmacht, ist für den Fall des *NaCl* und *KCl* von O. FUCHS und K. L. WOLF (Z. Physik **46**, 506. 1928) angegeben worden.

gesamten Lösung ($P = \sum P_i$) und d ihre Dichte. Diese Mischungsregel setzt aber voraus, dass beim Lösen keine neuen Kräfte auftreten. Tatsächlich treten aber solche immer auf. Berechnet man also etwa nach der für zwei Komponenten aus (4) folgenden Beziehung

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \frac{P_{12}}{d_{12}} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{P_1}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{P_2}{d_2} \; ^{1)} \qquad (4')$$

die Refraktion des gelösten Stoffs, so enthält dieser auch bei verdünnten Lösungen immer noch die Änderung der Refraktion des „Hofes" von Lösungsmittelmolekülen. Eine Änderung der Refraktion des gelösten Stoffs mit der Konzentration, die ja bei Gültigkeit der Gleichung (4) nicht eintreten sollte, gibt also in jedem Fall einen Massstab für das Auftreten neuer Kräfte. Wir können das zufolge (1) auch etwas anders ausdrücken: es sind, falls neue Kräfte auftreten, die v_i und p_i geändert, d. h. die Lage und Stärke der die Absorption bestimmenden Konstanten der Gleichungen (1) und (2). Diese Änderung der Stärke und Lage der Absorption lässt sich andererseits durch direkte Absorptionsmessungen im Ultravioletten in vielen Fällen sehr genau untersuchen. Die Art ihrer Beeinflussung durch verschiedene Lösungsmittel gibt also wieder wesentliche Aufschlüsse über die beim Lösen auftretenden Kräfte, und sofern man in gleichen Lösungsmitteln ähnliche Stoffe wie etwa die im folgenden untersuchten Ketone von Aceton bis Methylnonylketon und Hexamethylaceton betrachtet, ist gleichzeitig Aufklärung über das Wesen der sterischen Hinderung zu erwarten. Damit ist aber der erste Teil der im folgenden verwandten Methode hinreichend charakterisiert: Reihen ähnlicher Stoffe werden in Lösungsmitteln, in denen geeignete Reaktionen vorliegen oder möglich erscheinen, ohne Gegenwart des Reaktionspartners auf Änderung ihrer Absorption unter dem Einfluss der Lösungsmittel, vor allem mit Rücksicht auf deren Dipolmoment und auf den Einbau der polaren Gruppe im gelösten Stoff und im Lösungsmittel, untersucht. Dazu ist vor allem die Kenntnis der Dipolmomente nötig. Diese liegt zwar für die meisten Lösungsmittel vor, nicht aber für die hier zu betrachtenden Ketone und Aldehyde. Es musste deshalb gleichzeitig mit den Ultraviolettabsorptionen eine Bestimmung der Dipolmomente vorgenommen werden. Die dazu erforderlichen Messungen (Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration in dipollosen Lösungsmitteln)

[1]) Hier soll sich n_1 usw. auf den gelösten Stoff, n_2 usw. auf das Lösungsmittel beziehen, während P_{12}, n_{12} und d_{12} für die Lösung gelten.

geben gleichzeitig Aufschluss über die Ursache der Verschiebung der Absorptionsbanden[1]) und können in Parallele gesetzt werden zu der Abhängigkeit dieser Verschiebung von der Konzentration. Zieht man ferner auch noch die Abhängigkeit der Molekularpolarisation von Lösungen der gleichen Substanzen in Dipolflüssigkeiten von deren Konzentration[2]) in Betracht, so bringt dies eine weitere Bereicherung über die Art der bei Lösungen auftretenden Kräfte.

Diese beim Lösen auftretenden Kräfte müssen jetzt vom Standpunkt der Dipoltheorie aus noch etwas näher betrachtet werden. Da sind zunächst, wenn wir uns einmal auf dipollose Substanzen beschränken, die in jedem Fall auftretenden VAN DER WAALSschen Kohäsionskräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die nach DEBYE[3]) auf die gegenseitige Induktionswirkung der molekularen Quadrupole zurückzuführen und im allgemeinen von der gleichen Grössenordnung sind, wie in den reinen Stoffen. Beim Lösen einer dipollosen Substanz in einem ebenfalls dipollosen (und somit meist nicht oder nur schwach assoziierten) Lösungsmittel wird also die Voraussetzung des Nichtauftretens neuer Kräfte im allgemeinen erfüllt sein, d. h. die ν_i und p_i werden beim Lösen nicht wesentlich geändert. Ebenso ist die mit der Mischungsregel (4) berechnete Molrefraktion des gelösten Stoffs weitgehend unabhängig von der Konzentration. Das Gleiche gilt für die Molekularpolarisation, die ja für dipollose Substanzen durch Gleichung (1)[4]) mit $\nu = 0$, also durch die Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2} \tag{1'}$$

bestimmt wird. Messungen der Molekularpolarisation dieser Art, die sich mit den im folgenden (nur auf Lösungen von Ketonen be-

[1]) Untersucht wurde diese Bandenverschiebung der Ketone zuerst von F. O. RICE (J. Amer. Chem. Soc. **42**, 727. 1920), eingehender verfolgt an Aceton von SCHEIBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 586. 1925. **59**, 1321, 2617. 1926. **60**, 1406. 1927), der auch bereits auf die Beziehungen zwischen Dipolmoment des Lösungsmittels und der Grösse der Verschiebung hinweist. [2]) Für Aceton-Wasser untersucht von RICE, loc. cit. [3]) P. DEBYE, Physikal. Ztschr. **21**, 178. 1920. [4]) Es sei bemerkt, dass hier zu den ultravioletten die auf reinen Oszillations- und Rotations-, sowie Rotations-Oszillationssprüngen beruhenden ultraroten Eigenfrequenzen hinzukommen, so dass wir auch schreiben können:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \sum_v \frac{C_v}{\nu_v^2} + \sum_r \frac{C_r}{\nu_r^2}. \tag{1''}$$

schränkten) in ihrem Ziel berühren, sind von ROLINSKI[1]) kürzlich mitgeteilt worden. ROLINSKI findet für Mischungen zweier dipolloser Flüssigkeiten (C_6H_6—CS_2, C_6H_6—CCl_4, CS_2—CCl_4) die der Mischungsregel zugrunde liegende Forderung der Additivität tatsächlich innerhalb seiner Fehlergrenzen bestätigt, während, sobald eine der beiden Flüssigkeiten eine Dipolflüssigkeit ist, grössere Abweichungen auftreten. Doch scheint sich auch im Falle der dipollosen Flüssigkeiten unserer Ansicht nach aus den Messungen ROLINSKIs ein kleiner Gang der Molekularpolarisation der gelösten Stoffe mit der Konzentration bemerkbar zu machen, der nicht mehr auf Messfehler zurückzuführen sein dürfte. Eine solch geringe Abweichung von der Additivität ist auch auf Grund der grossen Polarisierbarkeit der von ROLINSKI gewählten Stoffe zu erwarten. Bei Substanzen wie Hexan, die ROLINSKI leider nicht mituntersucht hat, dürften diese Abweichungen noch kleiner werden[2]).

Wesentlich anders als in dem gerade betrachteten Fall liegen die Verhältnisse bereits, wenn eine der beiden Komponenten der Lösungen eine Dipolflüssigkeit ist. Die Dipole üben ja nach aussen wesentlich stärkere Kraftwirkungen aus als Moleküle höheren Symmetriecharakters (Quadrupole oder höhere Multipole), nimmt doch die Kraftwirkung, die vom Dipol ausgeht, nur mit $\frac{1}{r^3}$ ab, gegenüber $\frac{1}{r^4}$ beim Quadrupol und noch höheren Potenzen bei den höheren Multipolen. Das Feld der permanenten Dipole wirkt also, sofern die polare Gruppe nicht sehr tief eingebaut ist (etwa infolge der Abschirmung durch indifferente Kohlenwasserstoffketten), bereits stärker polarisierend auf die gelösten Moleküle. Dadurch werden diese stärker deformiert und damit die Bedingungen in den Elektronenhüllen sowie die Lage der Atomkerne im Molekül stärker geändert, was sich in den ν_i (Verschiebung der Absorption) und p_i (Änderung der Höhe der Absorptionsbande) des gelösten[3]) Stoffes sowie in grösseren Abweichungen von der Additivität bei Molrefraktion und Molekularpolarisation kundtut. Die Stärke dieser Störungen hängt von den Eigenschaften des störenden sowohl wie des gestörten Moleküls, des polarisierenden sowie des polarisierten Partners ab.

---

[1]) J. ROLINSKI, Physikal. Ztschr. **29**, 658. 1928. [2]) Solch kleine Abweichungen finden auch WILLIAMS und OGG (J. Amer. Chem. Soc. **50**, 94. 1928) bei C_6H_6—CS_2, C_6H_{14}—CS_2 und C_6H_6—C_6H_{14}, wobei die Abweichungen bei dem System Benzol—Hexan am geringsten sind. [3]) Es wirkt natürlich auch das gestörte Molekül seinerseits auf das störende ein.

Ist somit einesteils Grösse und Lage des Dipols im störenden Molekül für die Grösse der Störung bestimmend, so andererseits die Leichtigkeit, mit der die gestörten Moleküle polarisiert werden, ihre Polarisierbarkeit. Nun definiert der in Gleichung (1) auftretende Ausdruck $\frac{e^2}{3\pi m} \cdot \frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wie sich aus der Ableitung dieser Gleichung ergibt, dasjenige Dipolmoment, das das einzelne Teilchen im Felde der Stärke 1 annimmt. Es ist daher erlaubt, die Molrefraktion als Mass der Polarisierbarkeit anzusehen, wie das z. B. DEBYE[1]) und FAJANS und JOOS[2]) auch tun. Bei den hier in Frage stehenden Fällen wird man jedoch, da es sich meist um einseitige Beanspruchung des zu polarisierenden Partners handelt, Einzelheiten in dessen Struktur beachten müssen, was eine wesentliche Komplikation bedeutet[3]). Jedenfalls kann man aber sagen, dass im allgemeinen ein ungesättigter Kohlenwasserstoff polarisierbarer ist als ein aus gleich viel C-Atomen aufgebauter gesättigter Kohlenwasserstoff, entsprechend der lockereren Bindung der die Doppelbindung bedingenden Elektronen. Ebenso ist die aromatische Bindung „weicher" als die einfache aliphatische, und schliesslich die dreifache Kohlenstoffbindung polarisierbarer als die doppelte. Ausser in der Lage der zugehörigen Ultraviolettabsorptionsbanden drückt sich das ja auch darin aus, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Einführung polarer Gruppen in das vorher unpolare oder nur schwach polare Molekül infolge intramolekularer Polarisation ihre Absorption sehr viel leichter ins sichtbare Spektrum verschieben, als die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei denen die an sich schon kurzwelligere Eigenfrequenz schwerer verschoben wird.

Aber nicht nur Grösse und Einbau der polaren Gruppe sind für die Störung massgebend. Wir müssen vielmehr beachten, dass die Dipolmoleküle unter sich Kraftwirkungen ausüben. Wir haben damit bereits den dritten Fall der Lösung einer Dipolsubstanz in eben einer solchen. Hierher gehört besonders auch der Fall der reinen Dipolflüssigkeiten, in denen wir die einzelnen Moleküle als in einer Dipolflüssigkeit gelöst betrachten können. Um zu erkennen, was in diesem Fall eintritt, gehen wir im Anschluss an DEBYE wie folgt vor: Geben wir zu dem reinen Stoff dipolloses Lösungsmittel zu, so stört dieses seinerseits die durch die gegenseitige Anziehung der Dipole bedingten

[1]) P. DEBYE, loc. cit. [2]) K. FAJANS und G. JOOS, loc. cit. [3]) Überlegungen dieser Art bei der Deformation von Ionen siehe bei K. FAJANS, Z. physikal. Chem. **137**, 361. 1928.

grösseren Komplexe, wobei wir in den meisten Fällen das Lösungsmittel, sofern es sich wenigstens um ein schwer polarisierbares, wie etwa Hexan, handelt, als reines Dielektrikum behandeln können. Die Aneinanderlagerung der Dipole zu höheren Komplexen (Assoziation) haben wir uns dabei so vorzustellen, dass sich in der reinen Flüssigkeit Komplexe höheren Symmetriegrades bilden, sei es, dass dies bereits durch Kombination zweier Dipole nach dem Schema der Fig. 1, sei es, dass es erst durch Zusammenlagerung mehrerer, etwa nach dem Schema der Fig. 2, erreicht wird. Eine qualitative[1]) Methode, die Art dieser Assoziation durch Messung der Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration zu verfolgen, deren auch wir uns bedienen, hat LANGE auf Veranlassung von DEBYE[2]) am Falle der Systeme Alkohol—Benzol und Äther—Benzol erläutert. Indem wir ferner die Messung bis zu so kleinen Konzentrationen verfolgen, dass wir auf unendlich verdünnte Lösung, in der vollkommene Aufhebung der Assoziation zu erwarten ist, extrapolieren können, haben wir zu-



Fig. 1. Fig. 2.

gleich, ebenfalls nach dem Vorgang DEBYES, die Methode, mit der wir die Dipolmomente der freien Moleküle bestimmen. Die so gewonnenen Momentwerte dürfen, wenn die DEBYEsche Theorie auch für Flüssigkeiten eine endgültige Gestaltung noch nicht erfahren hat, doch als richtig angesehen werden, einmal, da wir ja in der unendlich verdünnten Lösung die Dipolmoleküle als voneinander völlig unabhängig betrachten können, einmal, da die mit dieser Methode bestimmten Momente mit den auf Grund der exakten DEBYEschen Theorie, nämlich an Gasen bzw. Dämpfen, gemessenen sehr gut übereinstimmen, wie das Beispiel des Äthers und des Acetons beweisen, für die STUART[3]) im Dampf die Werte $1{\cdot}14 \cdot 10^{-18}$ bzw. $2{\cdot}84 \cdot 10^{-18}$

[1]) Sobald die gegenseitige Beeinflussung der Dipole merklich wird oder gar Assoziation eintritt, stehen einer streng quantitativen Anwendung der DEBYEschen Theorie Bedenken entgegen. Das Wesentliche, nämlich die Abstufung der Assoziationsstärke und die Art der Assoziation für Reihen zu vergleichender Substanzen, lässt sich aber doch in den meisten praktisch vorkommenden Fällen richtig feststellen (siehe Ziffer 5). [2]) L. LANGE, Z. Physik 33, 169. 1925. P. DEBYE, Handbuch der Radiologie, Bd. 6. Leipzig 1925. [3]) H. A. STUART, Z. Physik im Erscheinen.

findet, während man für Äther in Benzollösung nach WILLIAMS[1]) und ROLINSKI[2]), wenn man das von diesen vernachlässigte Ultrarotglied berücksichtigt (siehe Ziffer 5), $1{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$ [3]) erhält, und für Aceton in Benzollösung von WILLIAMS $2{\cdot}70 \cdot 10^{-18}$, von uns selbst in Hexan und Benzol $2{\cdot}71 \cdot 10^{-18}$ gefunden wird.

Für den Fall der Lösung einer Dipolflüssigkeit in einer anderen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den reinen Stoffen. Es werden dort neben den Komplexen von Molekülen der reinen Stoffe unter sich Komplexe beider miteinander auftreten, die ihrerseits wieder grössere oder kleinere Momente haben können als die freien Moleküle. Welcher dieser Fälle eintritt, hängt wesentlich von sterischen Gründen ab. So liegen z. B. die Verhältnisse bei Aceton-Aceton sterisch ganz anders als bei Alkohol-Alkohol, und wieder anders bei Keton-Alkohol oder Keton-Wasser. Die Art der Aneinanderlagerung muss in jedem einzelnen Fall durch besondere Messungen der oben beschriebenen Art festgestellt werden[4]).

Bis jetzt sind diesbezügliche Resultate lediglich, wie oben erwähnt, für Alkohol und Äther diskutiert. Für Alkohol-Alkohol muss dabei nach den Messungen von LANGE die Bildung von Dreierkomplexen, etwa nach dem Schema der Fig. 1b angenommen werden. Dagegen findet LANGE für Äther keine Abweichung von der Additivität der Molekularpolarisation in Benzollösungen (von unendlich verdünnter Lösung bis zum reinen Stoff), woraus geschlossen werden muss, dass

---

[1]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928. WILLIAMS und KRCHMA, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1676. 1927. [2]) J. ROLINSKI, loc. cit.

[3]) In einer gerade erschienenen Arbeit findet ESTERMANN (Z. physikal. Chem. (B) **1**, 134. 1928) durch Messung der Temperaturabhängigkeit von ε im flüssigen Äther den Wert $1{\cdot}04 \cdot 10^{-18}$. Er hält diesen Wert zusammen mit dem von SÄNGER (Physikal. Ztschr. **27**, 165. 1926) aus der Temperaturabhängigkeit am Dampf bestimmten Wert $0{\cdot}99 \cdot 10^{-18}$ für den genauesten und leitet daraus gegen die Berechnung aus der unendlich verdünnten Lösung Bedenken ab. Den genauen Wert dürfte jedoch die Messung von STUART am Dampf liefern, die ESTERMANN noch nicht bekannt war. Ebenso kannte er wohl die Arbeit von ROLINSKI noch nicht, aus der hervorgeht, dass Äther, entgegen der ESTERMANNS Berechnung zugrunde liegenden Annahme, assoziiert ist, womit gerade die Methode ESTERMANNS nach seiner eigenen Ansicht bei Äther bereits zweifelhaft wird. Jedenfalls kann man heute den Wert $1{\cdot}14 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^{-18}$ für das Moment des Äthers als sicher ansehen. Die Bedenken ESTERMANNS gegen die Methode von LANGE, WILLIAMS und ROLINSKI bestehen somit bereits beim Äther zu Unrecht. Bei den unten zu besprechenden Ketonen sind diese Bedenken, wie in Ziffer 4 gezeigt wird, erst recht gegenstandslos.

[4]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 174, 1928.

Äther nicht assoziiert ist. Da andererseits Alkohol und Äther nur wenig verschiedene Momente haben [$1{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$[1]) bzw. $1{\cdot}14 \cdot 10^{-18}$] kann das nur so verstanden werden, dass die im Äther durch den homöopolar gebundenen Sauerstoff bedingte polare Gruppe durch die beiden Äthylradikale nach aussen sehr stark abgeschirmt ist, während bei den Alkoholen, bei denen die polare Gruppe endständig ist, eine solche Abschirmung nur nach einer Seite statthat. Über ähnliche Verhältnisse bei den Ketonen wird weiter unten zu sprechen sein. Hier sei noch bemerkt, dass ROLINSKI auch bei Äther eine, wenn auch nur geringe, Assoziation feststellt, während er bei Chlorbenzol, Chinolin und Nitrobenzol wesentlich höhere Assoziationsgrade findet. Aus diesen Resultaten schliesst ROLINSKI, dass ganz allgemein der Assoziationsgrad mit dem Dipolmoment wächst. Das gilt aber nur für Dipolmoleküle, bei denen die polaren Gruppen einigermassen gleichartig abgeschirmt sind. Bei den von ROLINSKI genannten Stoffen, bei denen allen die polaren Gruppen als endständig zu betrachten sind, ausser bei Äther, trifft diese Voraussetzung zu. Der Assoziationsgrad des Äthers (3·9%) nach ROLINSKI ist aber bereits unverhältnismässig klein gegenüber dem des Chlorbenzols (41%), das nur ein wenig grösseres Moment hat ($1{\cdot}55$ gegenüber $1{\cdot}14 \cdot 10^{-18}$ bei Äther). Wir werden weiter unten für die Reihe der Ketone bei lauter gleichen Momenten ganz verschiedene Assoziationsgrade finden, je nach der sterischen Abschirmung[2]). Hier genüge es, lediglich noch auf die Siedepunkte hinzuweisen, die zeigen, dass die Assoziation bei den Ketonen trotz etwa doppelt so grossen Dipolmoments viel schwächer ist als bei den gesättigten Alkoholen mit gleich viel C-Atomen: Aceton siedet bei 58°, Isopropylalkohol bei 82°. Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen ebenso wie in den Fällen, in denen die polare Gruppe an einen Phenylrest gebunden ist, liegen die Verhältnisse noch komplizierter, da hier der polarisierende Einfluss der polaren Gruppe sich innerhalb des Moleküls leichter durch die Kohlenwasserstoffkette fortpflanzt.

---

[1]) Dass diese grob-anschauliche Vorstellung mehr leistet, als man auf Grund theoretischer Bedenken erwarten sollte, zeigen einzelne neuere Arbeiten, wie Verfasser vor allem einem mündlichen Referat von Herrn Prof. KOSSEL über die physiko-chemische Konferenz in Moskau entnimmt. [2]) Auf die prinzipielle Wichtigkeit der sterischen Behinderung im Zusammenhang mit Konstitutionsfragen hat erst kürzlich wieder HÜCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1517.1928) hingewiesen. Die oft gemachte Unterscheidung zwischen „mechanischer" und „chemischer" Behinderung wird in den hier betrachteten Fällen gegenstandslos.

3. Bandenverschiebung, Molekularpolarisation und Reaktionsfähigkeit.

Ein Beispiel, wie man mit Hilfe der oben entwickelten Vorstellungen den Einfluss des Lösungsmittels auf Nichtionenreaktionen verstehen kann, haben kürzlich MEERWEIN und BURNELEIT[1]) am Fall der Einwirkung von Diazomethan auf Aceton bei Wasser- oder Alkoholzusatz gegeben. Bereits geringe Zusätze von Wasser leiten die Reaktion ein, was so verstanden werden kann, dass Wasser und Aceton Komplexe grösseren Moments[2]) bilden, die infolge der grösseren von ihnen ausgehenden Kräfte, die im reinen (assoziierten) Keton nicht oder unendlich langsam verlaufende Reaktion ermöglichen oder erheblich beschleunigen. Auch Alkoholzusatz wirkt im gleichen Sinn, wobei die Reaktion allerdings bereits wesentlich langsamer verläuft, wie es auch auf Grund der durch die CH_3- bzw. C_2H_5-Gruppe bedingten stärkeren Abschirmung trotz praktisch gleicher Grösse des Dipolmoments der beiden Alkohole und des Wassers[3]) zu erwarten ist. In Übereinstimmung damit wird auch gefunden, dass C_2H_5OH seinerseits weniger beschleunigend wirkt als CH_3OH. Die gleichen Erscheinungen, starke Wirksamkeit des Wassers, schwächere des Methylalkohols und noch schwächere des Äthylalkohols, traten bei der Verschiebung der ersten ultravioletten Absorptionsbande der Ketone in wässeriger bzw. alkoholischer Lösung auf, indem die Stärke der Ultraviolettverschiebung durch diese drei Substanzen in verdünnter Lösung sowohl bei Aceton[4]) wie bei den übrigen Ketonen[5]) in der obigen Reihenfolge abnimmt. Zu einer eingehenden Untersuchung über die Art der Wirksamkeit des Wassers bzw. der Alkohole bei der Bildung von Komplexen mit grösserem Dipolmoment muss die Messung der Molekularpolarisation zu Hilfe genommen werden. Dass Komplexe von Aceton mit Wasser tatsächlich ein grösseres Moment haben, kann aber bereits heute auf Grund von STUARTS Messungen an mit Wasser verunreinigtem

---

[1]) H. MEERWEIN und W. BURNELEIT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1840. 1928.
[2]) Im unverdünnten Aceton muss man nach Ziffer 4 annehmen, dass sich Komplexe kleineren oder verschwindenden Moments bilden. Ob Aceton mit Längsmittelmolekülen zunächst Komplexe grösseren oder kleineren Moments bilden, hängt von der Struktur jedes der beiden Partner ab und muss vorläufig von Fall zu Fall experimentell festgestellt werden. Doch darf man in den Fällen, in denen sich einfache Molekülverbindungen isolieren lassen, wie etwa bei Aceton-SO_2, auf Komplexe kleineren Moments schliessen. [3]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Zeitschr. **29**, 205. 1928. [4]) G SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 586. 1925; **59**, 1321 und 2617, 1926; **60**, 1406. 1927. [5]) Siehe Ziffer 5.

Acetondampf als erwiesen gelten[1]). Dass Komplexe Wasser-Aceton auftreten, zeigt ferner die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebung der Absorptionsbande des Ketons in wässeriger Lösung[2]). Es beträgt nämlich die Verschiebung in einer Lösung, in der auf zwei Aceton nur $5 H_2O$ kommen (8·5 mol.), bereits zwei Drittel der Verschiebung in unendlich verdünnter Lösung, was nicht zu erwarten wäre, wenn lediglich Aufhebung der Assoziation des Acetons und (symmetrische) Hydratation vorläge. In Hexanlösung dagegen, in der lediglich Entassoziation hervorgerufen wird, tritt die Verschiebung erst allmählich mit der Verdünnung ein derart, dass selbst für die 0·2 mol. Lösung das BEERsche Gesetz noch nicht gilt (siehe Ziffer 5).

Es bleibt allerdings noch die Möglichkeit offen, dass bereits die Freilegung der Acetondipole hinreichend ist. In diesem Falle müsste die Reaktion auch in Hexanlösung beschleunigt werden, wobei ein deutlicher Effekt allerdings erst in verdünnteren Lösungen zu erwarten wäre, ein Umstand, der seinerseits infolge der geringen Acetonkonzentration wieder verlangsamend wirkt[3]). Aber dann müsste auch in reinem Aceton, da in diesem auch freie Dipolmoleküle in recht beträchtlicher Zahl (siehe Ziffer 4) vorhanden sind, die Reaktion stattfinden, was dem experimentellen Befund widerspricht.

Ein anderer Fall der Aktivierung, der auf Grund der vorliegenden Absorptionsmessungen zu erwarten ist, ist der folgende: SCHEIBE[4]) findet bei der Messung der Absorption von Aceton in CCl_4-Lösung, dass die Bandenverschiebung von Hexan aus gerechnet in diesem Fall nach Seite längerer Wellen geht, während dieselbe Absorptionsbande durch Dipolsubstanzen ebenfalls vom Hexan aus gerechnet nach Ultraviolett verschoben wird. Der Grund dafür ist in der Deformation der Lösungsmittelmoleküle durch die gelösten Dipolmoleküle zu suchen. Wie diese im einzelnen vor sich geht, ist noch nicht zu übersehen. Man trifft aber wohl das Richtige, wenn man so vorgeht, dass man die Polarisierbarkeit der einzelnen Teile der Lösungsmittelmoleküle betrachtet. Nimmt man (nach Ziffer 2) die Molrefraktion als Mass der Polarisierbarkeit, so trifft im (homöopolaren) CCl_4 auf ein Cl-Oktett ein kleinerer Wert als im Hexan auf eine CH_2-

1) H. A. STUART, Z. Physik **51**, 490. 1928. Bez. Aceton-Alkohol siehe auch WEISSENBERGER (Dampfdrucke des Gemisches, Z. anorgan. Chem. **152**, 333. 1926). 2) F. O. RICE, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 727. 1920. 3) Inwieweit auch ohne Bildung eines neuen Komplexes eine Veränderung des Moments in Lösungen möglich ist, ist zur Zeit noch völlig ungeklärt. 4) G. SCHEIBE, loc. cit.

bzw. CH_3-Gruppe. Das CCl_4-Molekül wird also durch das gleiche Dipolmolekül bei gleicher Annäherung viel leichter deformiert als das Hexanmolekül. Ob man sich einen „Hof“ deformierter CCl_4-Moleküle oder einen Komplex aus einem Aceton und einem CCl_4 (letzteres mit induziertem Dipol) vorstellen muss, ist vorläufig noch nicht zu entscheiden. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, dass die Deformation sich auch darin zu äussern scheint, dass sowohl für Aceton wie für Methyläthylketon in CCl_4 die Molekularpolarisation der unendlich verdünnten Lösung grösser ist, als in Benzol und Hexan (Ziffer 5, Tabelle 2), was auf eine Vergrösserung des Dipolmoments hindeutet, die durch Anlagerung eines CCl_4-Moleküls mit induziertem Dipol an ein Ketonmolekül erklärt werden kann. Da die gemessenen Effekte nur gering sind, bedarf gerade dieser Fall noch eingehender Untersuchung. Eine solche erscheint deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sich hier die Frage erhebt, wieweit es möglich ist, eine Reaktion, bei der ein oder beide Partner leicht polarisierbar sind, während keiner einen permanenten Dipol trägt, inwieweit eine solche Reaktion, falls sie von selbst in den reinen Stoffen nicht verläuft, infolge der Deformation durch eine zugesetzte Dipolsubstanz ermöglicht oder erheblich beschleunigt wird[1]).

Was wir gerade betrachteten, war eine Art Aktivierung einer Reaktion durch zugesetzte Dipole, wobei diese Aktivierung als rein elektrostatische Beeinflussung (ähnlich den Ionenreaktionen) nicht als Zeitreaktion anzusehen ist. Es ist nun bekannt, dass man bei organischen Reaktionen, die als Zeitreaktionen verlaufen, in vielen Fällen anzunehmen hat, dass der Valenzverbindung die Bildung von Vorverbindungen vorausgeht, die auf einfacher elektrostatischer Anziehung beruhen (und um so eher beständige Molekülverbindungen darstellen, je schärfer das Minimum der potentiellen Energie ist, das einem solchen System zukommt). Folgt nun diesem ersten Vorgang der Bildung eines solchen Komplexes der Übergang in die Valenzverbindung, was man sich als mit Energieabgabe verbundenen Übergang eines oder mehrerer Elektronen in neue Quantenbahnen vorzustellen hat, so muss eine für diese Elektronensprünge erforderliche Aktivierung Zeit brauchen. Mit Hilfe der Absorptionsmessungen müssen sich geeignete Reaktionen dieser Art in ihrem zeitlichen Ablauf verfolgen lassen, wobei sich das

[1]) Die von STAUDINGER (Ann. Chem. **447**, 110. 1926) untersuchten Polymerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe können so verstanden werden.

Auftreten neuer Quantenbahnen durch neue Absorptionsbanden oder, falls diese nicht im beobachtbaren Bereich liegen, durch Abnahme der Höhe der vor der Reaktion beobachteten Absorptionsbanden ausdrückt.

4. Messungen der Dipolmomente und des Assoziationsgrades der Ketone.

Indem wir jetzt zu den Messungen an den Lösungen der Ketone übergehen, bringen wir zunächst die Bestimmung ihrer Dipolmomente sowie die Messungen der Molekularpolarisation in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen. Ihnen sollen im nächsten Abschnitt die entsprechenden Absorptionsmessungen und in

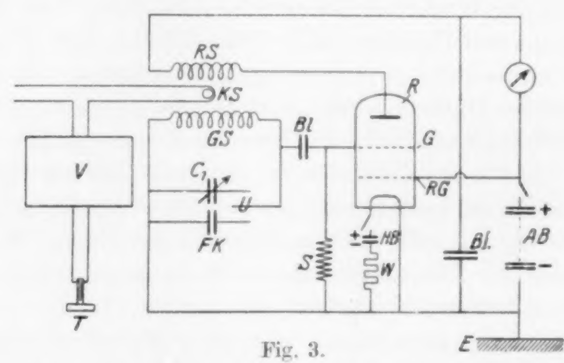


Fig. 3.

R = Doppelgitterröhre Telefunken RE 072 d.	FK = Flüssigkeitskondensator.
G = Gitter.	C_1 = Messkondensator.
RG = Raumladungsgitter.	U = Umschalter.
HB = Heizbatterie..	GS = Gitterspule.
W = Widerstand ($50\,\Omega$).	RS = Rückkopplungsspule.
S = Silitstab (2 Megohm).	KS = Kopplungsspule.
AB = Anodenbatterie.	Bl = Blockkondensator.
E = Erde.	V = Arcolette als Verstärker.
	T = Telefon

Der zweite Schwingungskreis ist symmetrisch gebaut und nicht eingezeichnet (U und FK fehlt natürlich).

einer späteren Arbeit eine nur für drehende Substanzen geeignete Methode folgen, die die Absorptions-, Molekularpolarisations- und Molrefraktionsmessungen ergänzt.

Zu den Messungen der Dielektrizitätskonstanten wurde eine Schwebungsmethode, ähnlich der von LAUTSCH[1]) beschriebenen, verwandt. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus Fig. 3 zu ersehen.

[1]) W. LAUTSCH, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 115. 1928.

Der Messkondensator C_1 ist ein von der P.T.R. geeichter Normalluftkondensator von Spindler & Hoyer, der Flüssigkeitskondensator sei, da er sich besonders bewährt hat, kurz beschrieben. Ein aus einem Stück Metall gedrehtes Gefäss A (siehe Fig. 4) dient als äussere Belegung und gleichzeitig als Flüssigkeitsbehälter. In dieses Gefäss wird der als innere Kondensatorbelegung dienende Metallkörper B folgendermassen eingesetzt: Eine kreisförmige Glasscheibe C ist in der Mitte durchbohrt. Ein Metallring D, in den die Glasscheibe eingepasst ist, und der präzis in die untere Weite des oberen Teils von A (an der Stelle a) passt, sorgt dafür, dass die Durchbohrung genau zentrisch sitzt, und dass das Einsetzen des Gesamtkörpers in A genau reproduzierbar ist. Der Metallkörper B ist an der Scheibe C, wie aus der Fig. 4 ersichtlich, befestigt. B besteht nämlich aus zwei Teilen, die bei E verschraubt sind, wobei besonders darauf geachtet ist, dass auch diese Verschraubung leicht reproduziert wird. Ein zur Vervollständigung der äusseren Belegung dienender Ring F, der so gestaltet ist, dass Luftblasen vermieden werden, sitzt durch sein eigenes Gewicht auf der exakt gearbeiteten Unterlage bei f auf, so dass beim Füllen und Reinigen F gleichzeitig mit B mit einem einzigen Handgriff aus A herausgenommen wird. Die Reproduzierbarkeit der Lage von F und B ist durch besondere Versuche geprüft und ist so gut, dass die Kapazität sich bei gleicher Temperatur in jedem Fall als innerhalb der Messfehler konstant erwies. Die Messungen geschehen in der Art, dass nach Messungen der Leerkapazität genau 50 cm³ Substanz oder Lösung eingefüllt werden, wobei der obere Flüssigkeitsspiegel 2 cm über dem oberen Rande des Ringes F steht. Die Zuleitungskapazität innerhalb A[1]) wird dadurch bestimmt, dass an Stelle des unteren Teils von B bei E ein Stab eingeschraubt wird, dessen Länge so gewählt ist, dass er genau bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht. Es werden

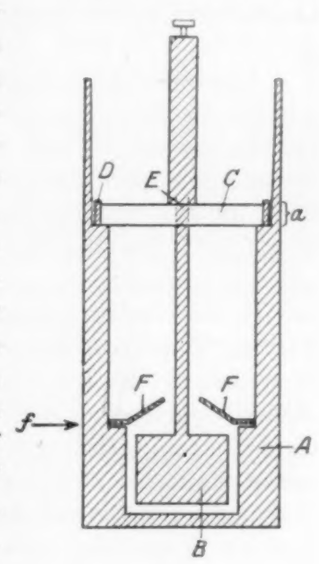


Fig. 4.

[1]) Die Kapazität der Zuleitungen zum Messkondensator und zum Flüssigkeitskondensator bis zur Schraube G waren vollkommen fest und symmetrisch gelegt. Ihre Konstanz wurde durch besondere Versuche geprüft.

also jedesmal drei Messungen vorgenommen: erstens Messung der Zuführungskapazität (der so gewonnene Wert ist, wie besondere Versuche zeigten, innerhalb der Messgenauigkeit unabhängig davon, ob Flüssigkeit eingefüllt ist oder nicht), zweitens Messung des vollständigen, leeren Kondensators, was zusammen mit der vorhergehenden Messung die Leerkapazität ergibt, drittens Messung nach Einfüllen der Flüssigkeit. Die nach erstens und zweitens gemessenen Werte wurden dabei während sämtlicher Messungen unverändert gefunden.

Der Kondensator ist vollständig vergoldet. Die Messungen wurden sämtlich bei 14·5° C ausgeführt. Die relative Genauigkeit beträgt 5‰ in ε [1]).

Ausser der Molekularpolarisation wurden noch für die reinen Stoffe wie für die Lösungen die Brechungsexponenten, ebenfalls bei 14·5°, für H_α, H_β und H_γ und die Dichten gemessen. Die Messungen der Brechungsexponenten wurden mit einem Refraktometer nach Pulfrich, die der Dichten mit einem geeigneten Dilatometer von 25 cm³ ausgeführt. Die Dichten sind auf ½‰, die Brechungsexponenten auf 0·1‰ genau.

In der vorliegenden Arbeit wird berichtet über Messungen an Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylpropylketon, Dipropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Pinakolin, Methylisoamylketon, Methylhexylketon, Methylnonylketon und Hexamethylaceton. Die neu gemessenen Dielektrizitätskonstanten der reinen Stoffe bei 14·5° C sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ältere Messungen von Drude, die sich meist auf relativ kleine Wellenlängen beziehen (gegenüber etwa 400 m bei unseren Messungen) sind in der Spalte 3 der Tabelle 1 angegeben.

Wir gehen jetzt zu den Lösungen über und zwar zunächst zu der Bestimmung der Dipolmomente. Dazu muss einiges über die Berechnung der Momente vorausgeschickt werden. Es ist nach Debye:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3}\,N_L\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \tag{5}$$

Darin bedeutet $\frac{4\pi}{3} N_L \gamma'$ den dielektrischen Anteil (die Verschiebungspolarisation) $\frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT}$ den paraelektrischen Anteil (die Orientierungspolarisation) der Gesamt-

[1]) Die Absolutwerte dürften auf 1% genau sein. Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der reinen Stoffe reichte bei Methylbutylketon, Methylnonylketon und Hexamethylaceton die zur Verfügung stehende Menge für den sonst verwandten Kondensator nicht aus. Sie wurden deshalb mit einem kleineren Kondensator gemessen. Die Genauigkeit ist infolgedessen hier nur etwa 2% in ε.

Tabelle 1.

	$\varepsilon_{14 \cdot 5}$	ε nach DRUDE für $\lambda = 75$ cm
Methyläthylketon	19·0	17·8
Methylpropylketon	16·1	15·1
Diäthylketon	17·5	17·0
Methylbutylketon [1]	14·6	—
Pinakolin	13·1	12·2
Methylisoamylketon	—	—
Dipropylketon	13·0	12·6
Methylhexylketon	10·8	10·5
Methylnonylketon [1]	8·4	—
Hexamethylaceton [1]	10·0	—

polarisation. Der dielektrische Anteil zerfällt einerseits nach Gleichung (1″) in zwei Teile, den Anteil der Elektronenverschiebung, der identisch ist mit der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Molrefraktion, und das Ultrarotglied (mit einem nicht sehr passenden Ausdruck oft Atompolarisation genannt). Die Berechnung des Dipolmoments geschieht nun, wenn man es, wie oben skizziert, aus der Molekularpolarisation bei unendlich verdünnter Lösung berechnet, meist in der Art, dass man von der gesamten Molekularpolarisation auf Grund der aus der Mischungsregel (4′) folgenden Beziehung[2])

$$P_1 = \frac{P_{12} - c_2 P_2}{c_1}, \tag{4''}$$

die Molekularpolarisation des dipollosen Lösungsmittels eliminiert und so die Molekularpolarisation des gelösten Ketons, im folgenden mit P_1 bezeichnet, erhält. Daraus gewinnt man gemäss (5) den Dipolbeitrag P_1', indem man den dielektrischen Beitrag P_1'' abzieht:

$$P_1' = P_1 - P_1''. \tag{6}$$

Zu dieser Berechnungsart ist zweierlei zu bemerken: Der Bestimmung von P_1'' steht die Schwierigkeit im Wege, dass man meist nur die Molrefraktion für das sichtbare Spektrum oder die auf unendlich lange Wellen extrapolierte Molrefraktion kennt und diese unter Vernachlässigung des unbekannten Ultrarotgliedes für P_1'' einsetzt. Wenn nun die Vernachlässigung des Ultrarotgliedes auch wenig ausmacht, so ist es doch möglich, sie abzuschätzen.

Beim Äthyläther, dessen Ultrarotglied dem des Methylpropylketons sehr nahe kommen dürfte, beträgt dieses[3]) etwa 15% des gesamten dielektrischen Anteils. Ähnliche Grössen ergeben sich auch für andere organische Moleküle, so z. B. für Kohlen-

[1]) Siehe Anm. 1 auf S. 56. [2]) P_1 bedeutet hier die Molekularpolarisation des gelösten Stoffs, P_{12} die der Lösung und P_2 die des Lösungsmittels. c_1 und c_2 sind die Molenbrüche des gelösten Stoffs bzw. des Lösungsmittels. Eine Verwechslung mit der Bezeichnung P für Gewichtsmengen in Gleichung (4′) dürfte nicht möglich sein. [3]) H. A. STUART, Z. Physik **51**, 490. 1928.

säure, für die sich der Anteil des Ultrarotgliedes aus der vollständigen Dispersionsformel[1]) zu 10·0 % ergibt, so dass man keinen sehr grossen Fehler macht, wenn man den gleichen Prozentsatz wie beim Äthyläther bei den Ketonen annimmt (10 % bis 20 % dürften bestimmt den richtigen Wert einschliessen). Indem wir dies im folgenden tun, drücken wir die Unsicherheit in P_1'' auf etwa 5 % herab. Da ausserdem bei den Ketonen $P_1'' \ll P_1'$ ist, macht die durch die Unsicherheit in P_1'' bedingte Ungenauigkeit in P_1' nur noch wenig aus (etwa $^1/_2$ % bei Aceton, $1^1/_2$ % bei Methylnonylketon). Der dadurch bedingte Fehler in μ ist noch geringer.

Das Zweite betrifft die Tatsache, dass man nach der oben geschilderten Berechnungsart als Molrefraktion des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs in der Lösung die Molrefraktion des reinen Lösungsmittels bzw. des reinen Stoffs einsetzt. Dies ist, was den gelösten Stoff betrifft, sicher falsch und auch für das Lösungsmittel, wo der Fehler nur für die unendlich verdünnte Lösung verschwindet. Da aber die Bestimmung des Ultrarotglieds bereits einen die Messfehler übersteigenden Fehler bedingt, ist es wichtig, weitere Fehlerquellen, wenn es — wie hier — möglich ist, auszuschalten. Man geht dann so vor:

Anstatt nach Gleichung (4'') und (6) rechnet man unter Zuhilfenahme der gemessenen Molrefraktionen der einzelnen Lösungen nach der Gleichung (6'), in der R_∞ die auf unendlich lange Wellen extrapolierte Molrefraktion bedeutet:

$$P_1 - R_{1\infty} = \frac{(P_{12} - R_{12\infty}) - c_2 (P_2 - R_{2\infty})}{c_1} \qquad (6')$$

Man zieht also von der Molekularpolarisation einer Lösung ihre Molrefraktion ab, wodurch man sowohl für Lösungsmittel, wie für gelösten Stoff den tatsächlichen Anteil der Elektronenverschiebung in der Lösung richtig trifft. Man hat dann, um das Lösungsmittel vollständig zu eliminieren, nur noch dessen Ultrarotanteil $(P_2 - R_{2\infty})$ abzuziehen. Für diesen kann man aber, da er nur wenig ausmacht, den Wert des reinen Lösungsmittels nehmen, was nur noch ganz geringe Fehler bedingt. Der so erhaltene Wert $(P_1 - R_{1\infty})$ stellt den Orientierungsanteil des Ketons P_1' und dessen Ultrarotglied dar. Von diesem zieht man wieder das Ultrarotglied ab und erhält P_1'. Der damit gemachte Fehler beträgt nur noch ein Zehntel des Fehlers bei der Rechnung nach (4'') und (6), da jetzt nur noch die Unsicherheit in dem Ultrarotglied liegt, während früher die gesamte Molekularrefraktion falsch war und zwar bis zu etwa 10 %. Unter Zugrundelegung dieser gerade skizzierten Rechnungsart sind die im folgenden behandelten Messungen ausgewertet.

Aceton wurde in drei Lösungsmitteln gemessen, in Benzol, um einen Vergleich mit den Messungen von Williams[2]) zu erhalten, in Hexan und CCl_4, da diese Lösungsmittel auch für die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Bandenverschiebungen verwandt werden können. Die Abhängigkeit der Molekularpolarisation des gelösten Acetons in Benzol von der Konzentration ist aus Fig. 5 zu ersehen, in der als Abszissen die Molenbrüche, als Ordinaten der paraelektrische

[1]) O. Fuchs, Z. Physik **46**, 519. 1928. [2]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928.

Anteil der Molekularpolarisation des Acetons P_1' aufgetragen sind. Aus den Messungen ergibt sich durch Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösungen das Resultat, das Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	C_6H_{14}	C_6H_6	CCl_4 [1]
P'_{01}	159	159	172
$\mu \cdot 10^{18}$	2·71	2·71	2·82

Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte für das Dipolmoment sind aus den P_{01}' auf Grund der DEBYEschen Beziehung

$$\mu = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{k}{\pi N_L} \cdot P'_{01} T}$$

berechnet. Die Übereinstimmung mit der Messung von WILLIAMS in Benzol ist gut.

Die Kurve des paraelektrischen Anteils der Molekularpolarisation des Acetons nimmt, wie Fig. 5 zeigt, von dem aus der unendlich ver-

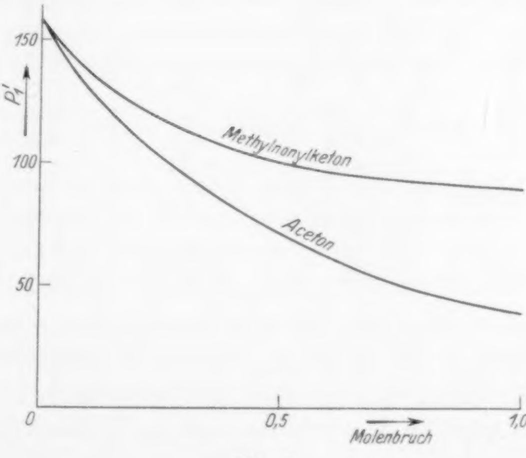


Fig. 5.

dünnten Lösung bestimmten Wert aus schnell ab. Im Sinne des oben Gesagten heisst das, dass bei Assoziation bereits Komplexe aus zwei Molekülen ein sehr viel kleineres Moment haben als die freien Moleküle. Die Annahme, dass diese Komplexe bereits das Moment Null haben

[1]) Siehe dazu Ziffer 3. Auch bei Methyläthylketon ergibt sich in CCl_4-Lösung ein etwas grösserer Wert als in Benzol und Hexan.

und solche aus mehr Molekülen auch bei höherer Konzentration nicht oder nur in sehr geringer Zahl auftreten, dürfte im wesentlichen richtig sein.

Für die übrigen gemessenen Ketone gilt in dieser Beziehung das Gleiche wie für Aceton. Die aus Benzollösungen gewonnenen Werte für Methylnonylketon sind zusammen mit denen von Aceton in Fig. 5 wiedergegeben. Für die übrigen Ketone[1]) sind die Werte des Orientierungsanteils der Molekularpolarisation P_1' für die unverdünnten Stoffe und die ihnen entsprechenden Grössen P_{01}', die sich für die unendlich verdünnten Lösungen ergeben, zusammen mit den aus den letzteren berechneten Momentwerten in Tabelle 3 eingetragen.

Tabelle 3.

	Dipolglied in den unverdünnten Stoffen P_1'	Dipolglied aus der ∞ verdünnten Lösung P_{01}'	$\mu \cdot 10^{18}$	α
Aceton	39·7	159·0	2·71	0·75
Methyläthylketon	53·1	168·0	2·79	0·67
Methylpropylketon	60·0	159·5	2·72	0·63
Methylbutylketon[2])	65·8	160·0	2·73	0·60
Methylhexylketon	75·3	157·5	2·70	0·54
Methylnonylketon	86·4	156·0	2·69	0·47
Diäthylketon	57·0	159·5	2·72	0·65
Methyltertiärbutylketon (Pinakolin)[2])	64·9	168·0	2·79	0·60
Dipropylketon	72·5	160·0	2·73	0·55
Hexamethylaceton[2])	74·7	164·0	2·76	0·54

Die Tabelle 3 zeigt, dass die Momente sämtlicher gemessener aliphatischen Ketone mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten unabhängig von der Länge und Struktur der letzteren $2{\cdot}74 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$ betragen. Das führt zu dem Schluss, dass das Moment dieser Ketone, das wesentlich grösser ist als beim freien *CO* [$0{\cdot}108 \cdot 10^{-18}$[3])], lediglich durch die *CO*-Gruppe bestimmt ist. Man hat sich das am ehesten so vorzustellen: das freie gasförmige *CO* mit seinem kleinen Moment besteht, wie sich auf Grund spektroskopischer Daten ergibt[4]), aus einem

[1]) Über die Reinigung der Ketone siehe Ziffer 5. [2]) Siehe Anm. 1 auf S. 56. [3]) H. Weigt, Physikal. Ztschr. **22**, 643. 1921. [4]) R. T. Birge, Physical Review **28**, 1157. 1926. R. Mecke und M. Guillery, Physikal. Ztschr. **28**, 479, 514. 1927.

O^{6+} und einem C^{4+}, die von einer gemeinsamen Elektronenhülle von zehn Elektronen umgeben sind. Von diesen bilden acht eine abgeschlossene Schale, die beiden anderen können als Valenzelektronen (ähnlich wie bei den Erdalkalien) aufgefasst werden. Beim Einbau des CO in die Kohlenstoffkette[1]) ordnen sich diese beiden in die Oktetts der benachbarten C-Atome ein und beschreiben demnach andere Quantenbahnen als im freien CO. Dieser Umstand bedingt das wesentlich grössere Moment, sei es, dass man es nur den beiden Kernen und der Achterschale zurechnen, sei es, dass man auch noch die beiden benachbarten C-Oktetts in die polare Gruppe einbeziehen muss.

Ähnliche Resultate, dass nämlich die Grösse des Moments nur von der polaren Gruppe bestimmt wird, ergeben sich auch für andere Molekülreihen. So sind z. B. die Momente der aliphatischen Alkohole[2]) ($CH_3 . OH$, C_2H_5OH, C_3H_7OH) übereinstimmend gleich $1 \cdot 65 \cdot 10^{-18}$. Der polare Charakter dieser Moleküle ist durch das Oktett der homöopolar an ein C-Atom gebundenen OH-Gruppe bestimmt.

Ganz anders verhalten sich dagegen die Äther, für die STUART[3]) durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Dampfes für Methyläther (H_3COCH_3) das Moment $1 \cdot 29 \cdot 10^{-18}$, für Äthyläther ($H_5C_2OC_2H_5$) $1 \cdot 14 \cdot 10^{-18}$ und für Äthylenoxyd $\left(\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \!\!> O\right)$ $1 \cdot 88 \cdot 10^{-18}$ findet. Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Wasser, indem der Winkel am Sauerstoff eingeht, der beim Äthylenoxyd z. B. bestimmt anders ist als beim Methyläther. Ob bei Ketonen, bei denen das C-Atom der CO-Gruppe in einen Ring eingebaut ist, ähnliche Erscheinungen auftreten, wird zur Zeit durch Untersuchungen an Cyclopentanon und -heptanon festgestellt. Eventuelle diesbezügliche Effekte sind auf jeden Fall geringer.

Neben den Momentgrössen interessiert noch der Gang des Dipol-

[1]) Diese Struktur der Carbonylgruppe in den Ketonen bedingt, soweit es sich um Anlagerungsverbindungen handelt, das weitgehend ähnliche Verhalten mit den Verbindungen der Alkohole. Eine Aufrichtung der CO-„Doppelbindung“ setzt nämlich eine vollkommene Strukturänderung der Achterschale des CO-Restes voraus, so dass eine solche bei Anlagerung eines Dipolmoleküls (etwa eines Metallsalzes) nur in seltenen Fällen erwartet werden sollte, wie das PFEIFFER (Organische Molekülverbindungen, S. 28, Stuttgart 1927) auch betont. [2]) Das Wassermolekül mit annähernd dem selben Moment, gehört jedoch nicht in diese Reihe. Sein Moment ist durch die gewinkelte Gestalt des Moleküls und den Abstand $O—H$ bestimmt. [3]) H. A. STUART, Z. Physik, loc. cit.

glieds der gelösten Ketone mit der Konzentration. Dieser ist qualitativ, wie bereits gesagt, überall der gleiche. Dagegen zeigen sich quantitativ erhebliche Unterschiede, indem P_1' mit wachsender Grösse des Moleküls immer langsamer mit der Konzentration abnimmt (siehe Fig. 5). Das besagt, dass die Assoziation mit wachsender Abschirmung der polaren Gruppe durch indifferente Kohlenwasserstoffketten abnimmt. Nun ist das, was hier Assoziationsgrad genannt wird, ganz analog zu bewerten wie der Dissoziationsgrad in der Theorie der Elektrolyte und nicht einfach durch die Zahl der assoziierten und nichtassoziierten Moleküle bestimmt, indem neben der Bildung definierter Assoziationskomplexe sich auch die zwischenmolekularen Kräfte schon ohne Bildung fester Komplexe in dem Wert der Molekularpolarisation der reinen Stoffe äussern. Wir können jedoch zum mindesten bei Molekülen so ähnlicher Bauart, wie die aliphatischen Ketone es sind — analog dem Vorgehen der ARRHENIUSschen Theorie bei den Elektrolyten —, so rechnen, als seien nur vollständig assoziierte und vollkommen freie Moleküle vorhanden. Den so gewonnenen Assoziationsgraden kann etwa dieselbe Berechtigung und derselbe Wert zugeschrieben werden, wie den Dissoziationsgraden der ARRHENIUSschen Theorie.

Auf dieser Grundlage sind die in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegebenen Assoziationsgrade α zu bewerten. Sie sind definiert durch das Verhältnis der Zahl der assoziierten (A) zu der Gesamtzahl der Moleküle (N_L), also

$$\alpha = \frac{A}{N_L}.$$

Die Zahl der assoziierten Moleküle im Mol gewinnen wir, wenn wir aus den P_1'-Werten der unverdünnten Stoffe die Zahl der nichtassoziierten (Z) bestimmen, indem wir annehmen, dass nur diese noch zum Dipolglied beitragen. Es ist dann also

$$\alpha = \frac{N_L - Z}{N_L}.$$

Wie Tabelle 3 zeigt, ist dieser Assoziationsgrad stark abhängig von der Grösse der Moleküle bei gleichem Dipolmoment der verschiedenen Ketone. Damit ist der oben (Ziffer 2) erwähnte Fall gegeben.

5. Absorptionsmessungen.

Die Ketone haben im Ultravioletten zwei Absorptionsbanden. Von diesen ist das Maximum des kurzwelligeren bei den gesättigten aliphatischen Ketonen noch nicht gemessen. Für das Folgende interessiert

uns jedoch nur das erste (langwelligere) Absorptionsband, das sich in seinem ganzen Verlauf gut verfolgen lässt. Brauchbare Messungen an einer grossen Reihe aliphatischer Ketone hat zuerst RICE[1]) ausgeführt. Für die unverdünnten Stoffe findet er einige einfache Gesetzmässigkeiten bezüglich der Lage der Banden, die in ganz ähnlicher Form, wie weiter unten gezeigt werden soll, auch für die in Hexan gelösten Ketone, also für die nichtassoziierten Moleküle, gelten. Hier soll aber zunächst nur die Beeinflussung der Lage der Banden durch Lösungsmittel betrachtet werden, und zwar in so verdünnten Lösungen, dass Assoziation der Ketonmoleküle untereinander nicht mehr besteht.

Die Bestimmung der Lage des Maximums der ersten Ketonbande in verschiedenen Lösungsmitteln hat ebenfalls RICE[2]) mit recht guter Genauigkeit für eine Anzahl Ketone bereits durchgeführt, ohne jedoch wesentliche Schlüsse daraus ziehen zu können. Dagegen hat SCHEIBE[3]) in einer Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Mitarbeitern sehr beachtenswerte Zusammenhänge zwischen der Grösse der Verschiebung der Banden und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel festgestellt. Er fand nämlich bei einer grossen Reihe absorbierender Substanzen (darunter Aceton und Hexamethylaceton), dass die Lage des Maximums der Banden in Hexanlösung immer am einen Ende der Verschiebungsreihe steht und von da aus gerechnet mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels immer stärker verschoben wird. SCHEIBE weist auch bereits auf Zusammenhänge mit dem Dipolmoment und (am Beispiel der Alkohole) auf den Einbau der polaren Gruppe hin. Ob die Verschiebung nach Seite längerer oder kürzerer Wellen geht, hängt von der Natur des absorbierenden Moleküls ab. Ob aber SCHEIBES Zuordnung der Richtung der Verschiebung zu dem Vorzeichen der elektrischen Ladung des für die Absorption verantwortlichen Molekülteils zutrifft, muss bei den Ketonen bezweifelt werden, wie gleich gezeigt werden soll. Zuvor muss noch auf einige Bemerkungen, die TEVES[4]) zu den Befunden SCHEIBES macht, eingegangen werden. TEVES bezweifelt nämlich die Zulässigkeit der Annahme der Lage der Absorptionsbanden in Hexanlösung als Normallage, und führt als Argument dafür an, dass die Spektren im reinen verdünnten Dampf des absorbierenden Stoffs gegen diese

[1]) F. O. RICE, Proc. Royal Soc., London (A) **91**, 76. 1928. [2]) F. O. RICE, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 727. 1920. [3]) G. SCHEIBE, loc. cit. [4]) M. C. TEVES, Z. Physik **48**, 244. 1928.

Normallage verschoben seien. Eine solche Verschiebung in den beobachtbaren, den ν_i' der Formel (2) entsprechenden Eigenfrequenzen muss aber nach Ziffer 1 erwartet werden[1]). Was ferner den Einwand von TEVES betrifft, dass die Lage der Absorptionsbanden in CCl_4 und Hexan verschieden sei, so ergibt sich hier auf Grund des in Ziffer 3 Gesagten, dass Unterschiede im Verhalten von CCl_4 und Hexan zu erwarten sind[2]). Es sei ferner hier darauf hingewiesen, dass ganz allgemein die Verschiebung durch Dipole, wie etwa Wasser, ganz anders behandelt werden muss, als die durch polarisierbare dipollose Momente wie CCl_4. Im ersteren Fall spielen die beim Lösen unmittelbar auftretenden elektrostatischen Kräfte, die z. B. zwischen den Wasser- und den Ketonmolekülen in starkem Masse bestehen und bis zur Bildung stabiler Komplexe führen können, die massgebende Rolle, während im Falle von CCl_4 (und Hexan) lediglich die durch die gelösten Moleküle in den Lösungsmittelmolekülen induzierten Polaritäten eingehen[3]). Die Verschiebung, die durch Wasser hervorgerufen wird, muss als Resultat beider Effekte angesehen werden, von denen aber der durch die Einwirkung der permanenten Dipole des Lösungsmittels bedingte der wesentlich grössere ist, gleichgültig ob symmetrische Solvatation oder einseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle vorliegt.

Wenn wir jetzt auf die von SCHEIBE vorgenommene Zuordnung des Sinnes der Verschiebung zu positiven und negativen Molekülgruppen zurückkommen, so ist folgendes zu bemerken: bei in Wasser gelösten Ionen wird natürlich die Hydratation so vor sich gehen, dass die Wassermoleküle dem gelösten, absorbierenden Ion, wenn dieses negativ geladen ist, ihr positives Ende, wenn es positiv geladen ist, ihr negatives Ende zukehren. Der erstere Fall bedingt eine Verfestigung, der letztere eine Lockerung, ganz wie es SCHEIBE[4]) z. B. für das Jodion findet. Ganz anders als bei Ionen ist aber die Bandenverschiebung im Falle der Ketone zu behandeln, bei denen die CO-Gruppe den Chromophor darstellt. Wir müssen ja nach dem oben

---

[1]) Siehe auch F. W. KLINGSTEDT, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 74. 1928. [2]) Dass die LORENTZsche Stossdämpfung eine Rolle spielt, ist selbstverständlich, nur ist nicht einzusehen, was sie mit der Verschiebung zu tun haben soll, wenn sie, wie TEVES selbst sagt, eine symmetrische Verbreiterung bedingt. [3]) Die Annahme, dass diese in Hexan am geringsten sind, ist plausibel und rechtfertigt zusammen mit den experimentellen Befunden die getroffene Wahl. [4]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1321. 1926.

Gesagten die für die Absorption in Betracht kommenden Elektronen der *CO*-Gruppe als in Achterschalen eingeordnet betrachten. Für die Absorption müssen dann entweder die die Verbindung zwischen dem *CO*-Rest und den benachbarten *C*-Atomen besorgenden Elektronenpaare oder die Elektronen der Achterschale des *CO*-Restes verantwortlich gemacht werden. Von einer Zuordnung zu negativen oder positiven Teilen der Carbonylgruppe ist aber jetzt nur noch schwer zu reden. Für die Absorption kommen vielmehr in jedem Falle Elektronen aus edelgasähnlichen Achterschalen in elektrisch neutralen Molekülteilen in Betracht. Wenn wir zunächst bloss die Elektronensprünge berücksichtigen, so dürfen wir für die Elektronenterme solcher Achterschalen ganz ähnliche Verhältnisse erwarten wie bei den Edelgasen, d. h. wir können voraussetzen, dass die mit dem ersten Elektronensprung verbundene Absorptionsbande, die der Resonanzlinie der Edelgase entspricht, bereits recht nahe an der Seriengrenze liegt, oder mit anderen Worten, dass das gesamte Elektronentermsystem sehr stark zusammengedrängt ist. Als erste starke Bande ist dabei die der Resonanzlinie der Atome entsprechende zu erwarten, die an Intensität die mit höheren Elektronensprüngen verknüpften Absorptionen weit übertrifft. Andererseits sollte, ähnlich wie bei den Edelgasen, die „Resonanzlinie" wieder sehr wenig intensiv sein im Vergleich zu der an die vollständige Loslösung eines Elektrons aus der Achterschale anschliessenden kontinuierlichen Seriengrenzabsorption[1]). Die wahrscheinlichste Zuordnung der beiden Ketonbanden ist daher die, dass die erste (langwelligere und weniger intensive) als das mit dem ersten Elektronensprung verbundene Bandensystem angesehen werden muss, während die kurzwelligere der an die Seriengrenze der Edelgase anschliessenden kontinuierlichen Absorption entspricht[2]). Das Intensitätsverhältnis beider Ketonbanden ist, wenn man die Höhe[3]) der Banden als Massstab nimmt, dasselbe wie bei den Edel-

[1]) Über die Elektronensprünge lagern sich natürlich die Oszillations- und Rotationsschwingungen, die infolge der starken Stossdämpfung und der Verbreiterung durch intermolekulare Starkeffekte nicht mehr getrennt erscheinen und hier nicht interessieren. Aus demselben Grund sind auch Andeutungen von Elektronentermfeinstrukturen nicht oder nur undeutlich zu erwarten. [2]) Von diesem Gesichtspunkt aus muss auch die photochemische Zersetzung der Ketone behandelt werden, bei der die Bildung von Ketonionen eine Rolle spielen dürfte. [3]) Endgültige Messungen über die Höhe der zweiten Bande liegen noch nicht vor. $\log \cdot k_{max}$ etwa 4 bis 5. Ein ähnlicher Wert wird für $\log k_{max}$ der Absorptionsbande des Jodions

gasen[1]). Die starke Unsymmetrie der ersten Ketonbande nach Seite kürzerer Wellen erklärt sich dann auf Grund der Tatsache, dass auch die (bereits sehr schwachen) mit den nächsthöheren Elektronensprüngen verbundenen Absorptionen sich noch äussern. Die Beeinflussung der beiden Banden durch Dipollösungsmittel ist in beiden Fällen eine andere, derart, dass für die langwelligere („Resonanzlinie") in die Verschiebung die Deformation der Grundbahn und der ersten angeregten Bahn eingehen, während die Verschiebung der zweiten Bande lediglich auf der Deformation der Grundbahn beruht. Falls nun die Stärke der Deformation der Grundbahn eine andere ist, als bei der ersten angeregten Bahn, so kann im einen Falle eine Violett-, im anderen Falle eine Rotverschiebung resultieren.

Wir können jetzt zu unseren Messungen der Lage der ersten Absorptionsbande von einer Reihe von Ketonen übergehen. Die Messungen wurden zum grössten Teil mit der Methode der rotierenden Sektoren nach SCHEIBE[2]) vorgenommen [ein Sektor, ALBRECHTscher Rhombus, Küvettensatz nach SCHEIBE in der Ausführung von Zeiss mit Schichtdicken von 100 bis 0·2 mm[3])]. Ausserdem kam für einzelne Messungen die Methode von V. HENRI[2]) zur Anwendung, bei welcher noch eine weitere Küvette von 50 μ Dicke benutzt werden konnte. Als Lichtquelle diente ein *Cu—Fe*-Bogen oder eine Unterwasserfunkenstrecke zwischen verschiedenen Metallelektroden, die mit einem Boasresonanztransformator von 20000 Volt Klemmspannung betrieben wurde. Für die meisten Messungen erwies sich das *Cu—Fe*-Spektrum als ausreichend. Das kontinuierliche Spektrum des Unterwasserfunkens war nur dort nötig, wo Lücken im Eisenspektrum die Genauigkeit beeinträchtigten. Diese beträgt 2% in den molekularen Extinktionskoeffizienten [k[4])]. Neben der Genauigkeit der k-Werte spielt noch eine Rolle die Genauigkeit, mit der die Stellen gleicher

---

gefunden, der von K. L. WOLF (Handbuch der Physik, Bd. XX, Kap. 10, Abschn. VI) und G. SCHEIBE und J. FRANCK (erscheint demnächst in der Z. physikal. Chem.) die gleiche Deutung gegeben wird.

[1]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Phys. **76**, 71. 1925. H. B. DORGELO und J. H. ABBING, Z. Physik **41**, 753. 1927. Bei anderen Atomen, z. B. bei Alkalidämpfen, ist die Resonanzlinie wesentlich stärker, siehe Handbuch der Physik, Bd. XX, Kap. 10, Abschn. VI. [2]) Siehe WEIGERT, Opt. Methoden der Chemie, 1927. [3]) Die kleinsten Schichtdicken wurden durch Quarzeinlegeplatten hergestellt. [4]) $k = \frac{\lg \frac{J_0}{J}}{d\,c}$.

Helligkeit auf der Platte abgelesen werden können. Dabei erwies es sich, falls eine Sicherheit von ± 1 ÅE bei der relativ grossen Dispersion des verwandten Hilgerquarzspektrographen mittlerer Grösse erreicht werden sollte, trotz der durch öfteres Wechseln der Küvetten und längere Belichtungszeiten bedingten Mehrarbeit als nötig, Sektorenwinkel von mehr als 40° zu vermeiden. Für Winkel zwischen 40° und 20° wurde ein verstellbarer Sektor nach Zeiss, für kleinere Winkel geschnittene, besonders geeichte Metallsektoren verwandt. Die Messungen wurden ausser an den unverdünnten Stoffen bei sämtlichen

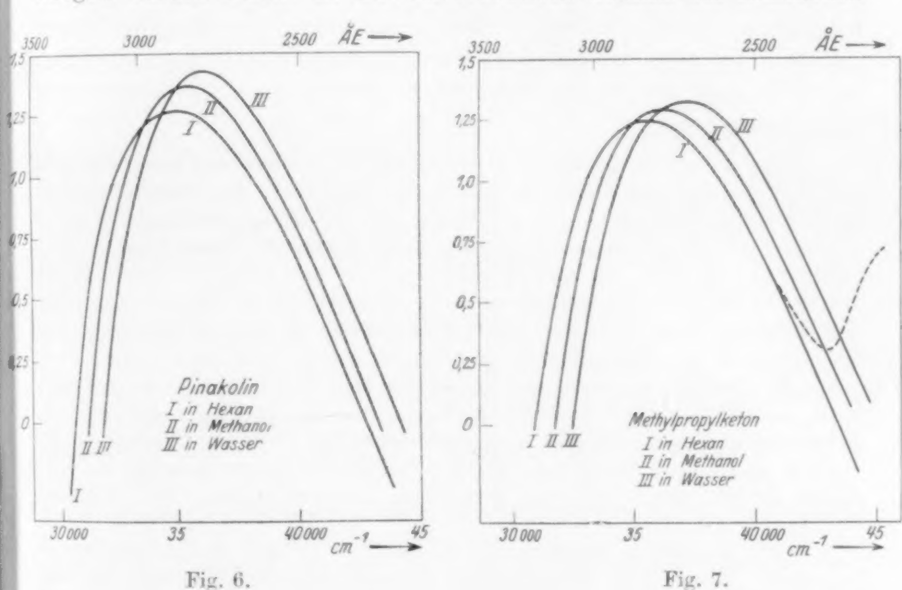


Fig. 6. Fig. 7.

Ketonen für etwa 0·2 mol. Hexan- bzw. Heptan-, Methylalkohol- und Wasserlösungen durchgeführt. Der Verlauf der Kurven für Methylpropylketon und Pinakolin in den verschiedenen Lösungsmitteln ist aus den Fig. 6 und 7 zu ersehen, in denen als Ordinaten die lg k aufgetragen sind.

Bei den übrigen Ketonen wurden Sektorwinkel bis 90° verwandt. Die Sicherheit der Ablesung der Stellen gleicher Helligkeit beträgt deshalb hier nur ± 3 ÅE im langwelligen, ± 2 ÅE im kurzwelligen Teil des Spektrums. Für diese Stoffe sind die Lagen der Maxima der ersten Bande in den verschiedenen Lösungsmitteln in Tabelle 4 zusammengestellt, in die auch entsprechende Messungen von Rice und

Scheibe mit aufgenommen sind[1][2]). Die Genauigkeit der angegebenen λ_{Max} beträgt ± 40 cm^{-1}. Die Tabelle 4 lässt bei allen Ketonen die von Scheibe gefundene Erscheinung, eine Abnahme der Verschiebung gegenüber Hexan von H_2O über CH_3OH zu C_2H_5OH erkennen, was bereits oben durch die wachsende Abschirmung der (für alle drei Lösungsmittel gleichgrossen) polaren Gruppe erklärt wurde. In den reinen Stoffen, in denen die absorbierenden Moleküle als in der Dipolflüssigkeit ihrer eigenen Substanz gelöst betrachtet werden können, ist die Verschiebung (ausser bei Aceton) noch geringer, als in den äthylalkoholischen Lösungen. Die Abschirmung macht sich hier, da das Dipolmoment der Ketone sehr viel grösser als bei den Alkoholen ist, also noch viel stärker bemerkbar. Sie nimmt etwa parallel dem Assoziationsgrad zu.

Bevor wir auf die Diskussion der Resultate im einzelnen eingehen, seien noch kurz die Reinigungsmethoden der Substanzen angegeben. Das Aceton (aus der Bisulfitverbindung) wurde einige Stunden über Kaliumpermanganat gekocht, mehrere Tage über Pottasche stehen gelassen und destilliert. Ebenso wurde Methyläthylketon behandelt. Die höheren Ketone wurden mit wässeriger Permanganatlösung und dann mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, über Pottasche getrocknet und destilliert. Von ihnen wurden das Diäthylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon und Dipropylketon im hiesigen chemischen Institut durch Überleiten der Dämpfe der entsprechenden Säuren über Ceroxydkatalysatoren dargestellt, vor Beginn der beschriebenen Reinigung zweimal fraktioniert und (mit Ausnahme von Dipropylketon) über die Bisulfitverbindung gereinigt. Pinakolin wurde mir von Herrn Prof. Meerwein[3]) in hinreichender Menge und Reinheit zur Verfügung gestellt. Es wurde nach Behandlung mit Permanganat und Pottasche

---

[1]) Zur Beurteilung der Messungen von Rice ist zu sagen, dass er seine Fehler in k zu 6% angibt. Da er den Verlauf der Absorptionskurven, ausser bei den reinen Ketonen, nicht mitteilt, lassen sich Vergleiche nur für λ_{Max} ziehen. Die von Rice angegebenen Werte für λ_{Max} stimmen meist sehr gut mit den von uns gefundenen überein. Dagegen ergeben sich etwas grössere Differenzen für die Höhe der Absorptionskurven, indem wir auch bei den höheren Ketonen eine Zunahme von k_{Max} in der Reihenfolge der Lösungsmittel Hexan, Alkohol, Wasser finden. Die Messungen von Scheibe, der die λ_{Max} meist nur auf 5 ÅE genau angibt, stimmen mit den unseren ebenfalls sehr gut überein. Bei Hexamethylaceton in CH_3OH erscheint der Wert von Scheibe, wie der Gang in Tabelle 5 erkennen lässt, etwas zu klein.

[2]) Die Konzentration der Lösungen ist bei den eigenen Messungen etwa 0·2 mol., ausser bei einem Teil der wässerigen Lösungen (geringe Löslichkeit!), bei denen die Konzentrationsverschiedenheit aber nichts ausmacht, da hier schon oberhalb der 0·2 mol. Lösung das Beersche Gesetz gilt. Die Messungen von Rice sind an 0·1 mol. Lösungen durchgeführt.

[3]) Herrn Prof. Meerwein, der mir die oben genannten Ketone darstellen liess, habe ich dafür besonders zu danken, ebenso Herrn Prof. Scheibe für Überlassung des Hexamethylacetons.

Tabelle 4.

Keton	λ_{Max} in cm^{-1}				
	In Hexan bzw. Heptan	In reinem Stoff	In Äthanol	In Methanol	In Wasser
Aceton	35850 35840[1] 35910[2]	36400[1]	36760[1] 36700[2]	37040 37040[1]	37800 37810[1] 37810[2]
Methyläthylketon	35760 35730[2]	36100[2]	—	36730	37480 37520
Methylpropylketon	35540	35840	36100[2]	36180	37120 37110[2]
Methylbutylketon	35540	35840[2]	36100[2]	—	37040[2]
Methylhexylketon	35540	35840[2]	—	36190	36990
Methylnonylketon	35540	35840[2]	—	—	—
Methylisopropylketon	35150[2]	35460[2]	35710[2]	—	36560[2]
Methylisobutylketon	35290	35590[2]	35840	—	36700[2]
Methylisoamylketon	34680	—	—	35340	36020[3]
Diäthylketon	35720	35970[2]	—	36370	37190 37170[2]
Äthylpropylketon	35520[2]	35710[2]	35840[2]	—	36760[2]
Dipropylketon	35300	35460[2]	—	35725	36350
Pinakolin	34870 34850[1]	35070 35090[2]	—	35360	36070[4] 36220[2]
Hexamethylaceton	33760[1] 33690[2]	33900[2]	33900[2]	34010[1]	—

destilliert. Die übrigen Ketone waren von verschiedenen Firmen bezogen. Sie wurden über die Bisulfitverbindung gereinigt und dann wie oben beschrieben behandelt bis auf Methylnonylketon, das durch Destillation und Ausfrieren (nach Schütteln mit $KMnO_4$) gereinigt wurde, und Hexamethylaceton, von dem mir eine kleine Menge optisch reiner Substanz von Herrn Prof. Scheibe[5]) überlassen wurde, das lediglich noch einmal destilliert zu werden brauchte.

Die Lösungsmittel wurden nach den bekannten Methoden gereinigt.

[1]) Messungen von Scheibe und Mitarbeitern, loc. cit. [2]) Messungen von Rice, loc. cit. [3]) Von dieser Substanz standen nur einige Kubikzentimeter zur Verfügung. Die Reinigung musste deshalb auf eine Destillation beschränkt bleiben. Doch sind Verunreinigungen nicht vorhanden, wie die Absorptionskurven zeigen. Auch die Verschiebungen ordnen sich gut ein. Da aber Isomere vorhanden sein könnten, bedürfen die Resultate einer Kontrolle. [4]) Hier ist die Differenz zwischen den eigenen Beobachtungen und denen von Rice ausnahmsweise gross. Da in den eigenen Messungen die Kurven mit besonders viel Punkten belegt sind (Stufen von nur 0·8 in log k) und da das Pinakolin einwandfrei rein war, darf der grössere Fehler wohl bei Rice gesucht werden. [5]) Siehe Fussnote 3, S. 68.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass bei den höheren Ketonen sich in den Absorptionskurven am absteigenden Ast, wenn die Aufnahmen erst einige Tage nach der Destillation bzw. nach Ansetzen der Lösung gemacht wurden, schwache Nebenmaxima zeigten. [Ein Beispiel dieser Art ist bei Methylpropylketon in Fig. 7 zu erkennen (gestrichelte Kurve)]. Diese sind in Hexanlösung am höchsten, in Wasser am schwächsten und in Wasser gegenüber Hexan nach Seite längerer Wellen verschoben. Beide Tatsachen sprechen dafür, dass es sich dabei um die Enolform handelt. Auch der Gehalt an Enol, auf den man aus diesen Kurven schliessen kann, kommt in die richtige Grössenordnung, so dass sich, falls die Erscheinung die vermutete Ursache haben sollte, eine bequeme Methode zur Verfolgung der Dauer der Gleichgewichtseinstellung böte. Da aber auch noch Kondensationsprodukte eine Rolle spielen könnten, bedarf die Erscheinung erst noch einer eingehenderen Prüfung.

6. Schlüsse aus den Absorptionsmessungen.

Aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Daten lassen sich zunächst einige Gesetzmässigkeiten[1]) bezüglich der Lage des Maximums der Banden in der Reihe der Ketone ableiten. Die erste Spalte der Tabelle zeigt nämlich, dass die Wellenlänge des Maximums der ersten Ketonbande in verdünnten Hexanlösungen in der Reihenfolge

Aceton → Methyläthylketon → Methylpropylketon
(2789 Å) (2797 Å) (2814 Å)

zunehmend einem Grenzwert von 2814 ÅE zustrebt, den sie für alle höheren Methylketone behält. Dagegen gelten für Ketone mit verzweigter Kohlenstoffkette andere Beziehungen. Substitution eines Wasserstoffs der geraden Kohlenwasserstoffkette durch eine CH_3-Gruppe bedingt nämlich, falls sie in α-Stellung, also in nächster Nähe der CO-Gruppe erfolgt, ein wesentlich langwelligeres Maximum, wie die schrittweise Substitution der Wasserstoffatome des Acetons zeigt. Für

	Aceton	Methyläthylketon	Methyl-isopropylketon	Pinakolin	Hexamethylaceto
	$H_3C.CO.CH_3$	$H_3C.CO.\overset{H}{\underset{H}{C}}.CH_3$	$H_3C.CO.C{<}\begin{matrix}CH_3\\H\\CH_3\end{matrix}$	$H_3C.CO.C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H_3C\end{matrix}{>}C.CO.C$
ist λ_{Max} =	2789	2797	2845	2868	2962 ÅE

Der Grund ist offensichtlich der, dass die Wasserstoffkerne der CH_3-Gruppe sich in der Elektronenhülle des C-Oktetts befinden und damit auf die Gestalt des Oktetts stark einwirken. Bei Ersatz der

[1]) Beziehungen dieser Art wurden zum Teil schon von RICE (Proc. Royal Soc., London (A) **91**, 76. 1915) auf Grund seiner Beobachtungen an den unverdünnten Stoffen festgestellt. Eine Erklärung war natürlich damals noch nicht möglich.

Wasserstoffatome durch CH_3-Radikale erreicht man im Pinakolin das reine, durch H-Kerne ungestörte C-Oktett. Bei Substitution der drei weiteren H-Atome des Acetons, also beim Übergang von Pinakolin zu Hexamethylaceton, wiederholt sich der gleiche Vorgang. Der Effekt ist demgemäss etwa der gleiche ($\Delta\nu$ Aceton-Pinakolin $= 1000\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\Delta\nu$ Pinakolin-Hexamethylaceton $= 1100\ \mathrm{cm}^{-1}$). Ersatz des Oktetts $:\underset{\underset{\cdot\cdot}{H}}{\overset{\overset{\cdot\cdot}{H}}{C}}H:$ durch das Oktett $:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{C}}:$ bedingt also eine Änderung der Absorption[1]). Diese liegt in dem zu erwartenden Sinn, indem nämlich der Einbau der H-Kerne in die Elektronenschale auf diese verfestigend[2]) (im Sinne von FAJANS und JOOS) wirkt. Der Deformationseffekt ist recht beträchtlich und dürfte den Weg zur Klärung der bereits angeschnittenen Frage zeigen, ob die betrachtete Absorption auf Elektronen der CO-Achterschale oder der beiden die Bindung $C—CO—C$ bedingenden Elektronenpaare zurückgeht.

Im Sinne dieses Deformationseffekts liegt es auch, dass der Ersatz nur eines der $3H$ relativ wenig ausmacht ($\Delta\nu$ Methyläthylketon-Aceton $= 100\ \mathrm{cm}^{-1}$, Methyläthylketon-Diäthylketon $= 40\ \mathrm{cm}^{-1}$)[3]). Dagegen ist es erstaunlich, dass Ersatz eines H in β-Stellung etwas mehr ausmacht ($\Delta\nu$ Methyläthylketon-Methylpropylketon $= 200\ \mathrm{cm}^{-1}$, Diäthylketon-Äthylpropylketon $= 200\ \mathrm{cm}^{-1}$, Äthylpropylketon-Dipropylketon $= 220\ \mathrm{cm}^{-1}$), während derselbe Vorgang in γ-Stellung sich überhaupt nicht merklich äussert. Der Ersatz eines zweiten H in β-Stellung macht aber bereits wieder recht wenig aus ($\Delta\nu$ Methylpropylketon-Methylisobutylketon $= 250\ \mathrm{cm}^{-1}$ gegenüber $600\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei Methyläthylketon-Methylisopropylketon; oder für Ersatz der beiden ersten H-Atome zusammen: $700\ \mathrm{cm}^{-1}$ in α-Stellung, $470\ \mathrm{cm}^{-1}$ in β-Stellung). Untersuchungen über in β-Stellung dreimal substituierte Ketone liegen leider noch nicht vor. Zunächst sollte man eine Abnahme des Einflusses einer dritten Substitution gegenüber der gleichen

---

[1]) Der (schwach) polare Charakter der CH_3-Gruppe lässt sich ebenfalls auf Grund der Einlagerung der Wasserstoffkerne verstehen. In Verbindungen kompensieren sich die beiden (kleinen), entgegengesetzt gerichteten Momente der endständigen CH_3-Gruppen, in Verbindungen wie Toluol dagegen macht sich das Moment der CH_3-Gruppe geltend. [2]) In Energiemass beträgt dieser Unterschied in dem durch Einbau von $3H^+$ deformierten gegenüber dem undeformierten C-Oktett also etwa 3 kcal/Mol. [3]) Beide Werte sind innerhalb der Messfehler in der Bestimmung von λ_{Max} ($\pm 40\ \mathrm{cm}^{-1}$) gleich.

in α-Stellung erwarten und bei Substitution von H-Atomen durch CH_3-Reste in γ-Stellung dürfte er (wie bei Methylpropylketon-Methylbutylketon) verschwindend klein sein, so dass eine Untersuchung noch höherer Homologen für Fragen dieses Deformationseffekts belanglos erscheinen sollte, wenn nicht die Messungen an Methylisoamylketon auf eine ganz unerwartete Verschiebung hindeutete. Falls die Beobachtung an Methylisoamylketon reell sein sollte[1]), müsste sich ein alternierender Effekt überlagern, dessen weitere Verfolgung lohnend erschiene.

Was nun die Verschiebung der Absorptionsbanden der verschiedenen Ketone gegenüber ihrer Lage in Hexan betrifft, so wurde, wie bereits gesagt, der von Scheibe festgestellte Einfluss der Grösse des Dipolmoments und des Einbaues der polaren Gruppe für eine grosse Reihe von Ketonen bestätigt und durch Hinzuziehung der Molekularpolarisationsmessung bezüglich der reinen Substanzen erweitert. Was uns hier besonders interessiert, ist aber noch die Abhängigkeit der Grösse der Bandenverschiebung von der Struktur der gelösten Moleküle. Da die Dipolmomente der Ketone gleich gross sind, liegen die Bedingungen für eine solche Betrachtung bei den hier untersuchten Lösungen besonders günstig.

In Tabelle 5 sind die Grössen der Bandenverschiebung in Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser sowie in den unverdünnten Stoffen gegenüber der Hexanlösung übersichtlich zusammengestellt. Wenn wir zunächst die Reihe der Methylketone von Aceton bis Methylnonylketon betrachten, so zeigt sich bei den drei ersten Ketonen der homologen Reihe eine starke Abnahme der Verschiebung mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette. Die Verschiebung nähert sich dabei einem Grenzwert, der bei Methylpropylketon bereits erreicht ist, ausser in wässerigen Lösungen, in denen sich auch von Methylpropylketon zu Methylhexylketon noch eine deutliche Abnahme zeigt. Der Grenzwert, dem die Verschiebung der Methylketone in Wasser zustrebt, beträgt etwa 1400 cm^{-1} gegenüber 1940 cm^{-1} bei Aceton. Die Ketone mit einmal verzweigter Kohlenwasserstoffkette (Methylisopropylketon, Methylisobutylketon und Methylisoamylketon) zeigen in Wasser eine kleinere Verschiebung, als ihre Isomeren mit gerader Kette. Bei Methylisopropylketon beträgt der Unterschied gegenüber dem isomeren Methylpropylketon 165 cm^{-1}; bei Methylisobutylketon ist er (gegenüber Methylbutylketon) bereits wesentlich kleiner (90 cm^{-1}).

[1]) Siehe Anm. 1 zu Tabelle 4, S. 69.

Tabelle 5. **Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande gegenüber seiner Lage in Hexanlösung in cm^{-1}.**

Keton		$\Delta\nu$ H.-reiner Stoff	$\Delta\nu$ H.-Äthanol	$\Delta\nu$ H.-Methanol	$\Delta\nu$ H.-Wasser
eton	$H_3C.CO.CH_3$	530	855	1190	1940
thyläthylketon .	$H_3C.CO.C_2H_5$	345	—	985	1770
thylpropylketon	$H_3C.CO.C_3H_7$	300	560	640	1575
thylbutylketon .	$H_3C.CO.C_4H_9$	300	560	—	1500
thylhexylketon .	$H_3C.CO.C_6H_{13}$	300	—	650	1450
thylnonylketon [1]	$H_3C.CO.C_9H_{19}$	300	—	(600)	—
thylisopropylketon	$H_3C.CO.CH.(CH_3)_2$	310	560	—	1410
thylisobutylketon	$H_3C.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$	300	550	650	1410
thylisoamylketon [1] [2]	$H_3C.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	(300)	—	660	1340 ± 80
thylketon	$H_5C_2.CO.C_2H_5$	265	—	625	1455
ylpropylketon .	$H_5C_2.CO.C_3H_7$	190	320	—	1240
ropylketon . . .	$H_7C_3.CO.C_3H_7$	160	—	425	1050
kolin	$H_3C.CO.C(CH_3)_3$	200	—	500	1275 [3]
amethylaceton.	$(H_3C)_3.C.CO.C(CH_3)_3$	175	175	285	—

Die Untersuchung der Bandenverschiebung bestätigt also weitgehend die oben entwickelte Vorstellung über den abschirmenden Einfluss der indifferenten CH_3-Gruppe. Diese Abschirmung ist rein räumlich zu verstehen, wie der Fall der Reihe Aceton-Methyläthylketon-Methylisopropylketon-Pinakolin, sowie der Vergleich des Methylisopropylketons mit dem isomeren Methylpropylketon zeigt. Bei Methylisopropylketon $H_3C.CO.\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}$, bei dem in grosser Nähe der polaren Gruppe zwei in die Elektronenhülle des Oktetts des α—C-Atoms eingebaute H-Kerne durch zwei wesentlich grössere CH_3-Gruppen ersetzt

[1]) Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf den ansteigenden Ast bei $\log k = 0$. [2]) Bezüglich einer Einschränkung des Wertes bei Methylisoamylketon siehe Anm. 3 in Tabelle 4, S. 69. [3]) 1280 nach eigenen Beobachtungen am aufsteigenden Ast, 1200 am Maximum, 1370 am Maximum nach RICE (siehe auch Anm. 4 in Tabelle 4, S. 69).

sind, ist die Verschiebung stark vermindert gegenüber dem isomeren $H_3C \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_3$. Noch deutlicher wird der Effekt, wenn wir zum Pinakolin übergehen, wo auch das dritte H-Atom durch den Methylrest ersetzt ist. In dem $H_3C \,.\, CO \,.\, \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}} \cdot CH_3$ ist die polare CO-Gruppe den Lösungsmittelmolekülen nur noch von einer Seite aus zugänglich, die Verschiebung beträgt nur noch ein Halb bis zwei Drittel der des Acetons. Die Tatsache, dass das Verhältnis der Verschiebung $\frac{\text{Pinakolin}}{\text{Aceton}}$ in Wasser zwei Drittel, in Methylalkohol und in reinem Pinakolin nur noch drei Siebentel bzw. zwei Fünftel beträgt, liegt ebenfalls im Sinne rein räumlicher Hinderung, wenn man die Dimensionen der Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt.

Gleiches gilt für die übrigen Ketone. Am stärksten abgeschirmt ist Hexamethylaceton $H_3C \,.\, \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}} \,.\, CO \,.\, \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}} \,.\, CH_3$, bei dem die polare Gruppe räumlich am schwersten zugänglich ist. Auch das Verhältnis der Verschiebung der Absorptionsbande von Diäthylketon zu der des isomeren Methylpropylketons und der Gang der Verschiebungen in der Reihe Diäthylketon-Äthylpropylketon-Dipropylketon ergeben sich ganz so, wie es auf Grund der Vorstellung der räumlichen Abschirmung der polaren Gruppe zu erwarten ist, so dass sich die Abhängigkeit der Grösse der Bandenverschiebung sämtlicher Ketone vollständig der Vorstellung der räumlichen Hinderung[1]) unterordnet.

Nicht ganz so eindeutig liegen die Verhältnisse bei den in Ziffer 5 berechneten Assoziationsgraden. Diesen kommt zwar keineswegs die gleiche Eindeutigkeit zu wie den gerade betrachteten Änderungen der Absorption, da ihre Berechnung recht unsicher ist. Trotzdem sollten sich Analogien zwischen der Grösse der Verschiebung und dem Assoziationsgrad nachweisen lassen. Dass solche tatsächlich bestehen, geht denn auch daraus hervor, dass der Assoziationsgrad wie die Grösse der Bandenverschiebung von Aceton zu Methylhexylketon abnimmt.

---

[1]) Rein räumlich besagt hier, dass nur sehr wenig Moleküle sich der polaren Gruppe stark nähern können. Da aber die Kraftwirkung bei Dipolen sehr schnell mit der Entfernung abnimmt, bedingen relativ kleine räumliche Unterschiede bereits grosse Unterschiede in der elektrostatischen Kraftwirkung.

und dass ferner Parallelität der beiden Erscheinungen für die Reihe Diäthylketon-Pinakolin-Dipropylketon-Hexamethylaceton besteht. Dagegen ergeben sich Unstimmigkeiten bei Methylnonylketon-Hexamethylaceton und bei Methylbutylketon-Pinakolin. Doch ist gerade bei dreien dieser vier Stoffe (siehe Ziffer 5) die Messung der Molekularpolarisation für die reine Substanz am unsichersten, so dass eine Wiederholung mit grösseren Substanzmengen die Resultate bezüglich der Assoziationsgrade für diese drei Stoffe noch etwas modifizieren könnte. Im wesentlichen besteht jedenfalls Parallelität zwischen der Grösse der Verschiebung der Banden und den Assoziationsgraden.

Eine Parallelität sollte weiterhin bestehen zwischen diesen beiden Erscheinungen und der Reaktionsfähigkeit der Ketone. Dies ist z. B. bei der Bildung der Bisulfitverbindungen und der Oxime für die Reihe Aceton - Methyläthylketon - Methylpropylketon - Methylisopropylketon-Pinakolin nach Messungen von STEWART[1]) tatsächlich der Fall, so dass die Grösse des Dipolmoments und der Einbau der polaren Gruppe bei den hier betrachteten Stoffen die Bandenverschiebungen, die Assoziationsgrade und die Reaktionsgeschwindigkeiten von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus verstehen lassen[2]).

Zusammenfassung.

Für die gesättigten aliphatischen Ketone wird das Dipolmoment bestimmt. Es ergibt sich unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette zu $2{\cdot}74 \cdot 10^{-18}$. Die ultravioletten Absorptionsbanden derselben Stoffe erleiden durch Dipollösungsmittel Verschiebungen, deren Grösse bei gleichem Lösungsmittel abhängt von der Art des Einbaues der polaren Gruppe. Zwischen Bandenverschiebung und Grösse und Art der Assoziation in den unverdünnten Ketonen besteht Parallelität. Beide Erscheinungen sowie die Reaktionsfähigkeit der Ketone bei Bildung der Bisulfitverbindung und Oxime scheinen danach in gleicher Weise allein oder doch überwiegend bestimmt zu sein durch die Grösse des Dipolmoments und die Stärke der Abschirmung der polaren Gruppe durch indifferente (elektrosymmetrische) CH_2-Gruppen.

An speziellen Resultaten ergeben sich eine Reihe von Resultaten für den Mechanismus organischer Reaktionen und des Einflusses der

[1]) A. W. STEWART, J. Chem. Soc. London 87, 185, 410. 1905. [2]) Auf Parallelität zwischen Bandenverschiebung und Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungen weist auch SCHEIBE (loc. cit.) am Falle des C_2H_5J hin.

Lösungsmittel auf diese. Ferner wird auf Grund der jetzt bekannten Unabhängigkeit der Grösse des Dipolmoments von der Länge der Kohlenwasserstoffkette und unter Hinzuziehung spektroskopischer Befunde am freien gasförmigen *CO*-Molekül die Art des Einbaues der *CO*-Gruppe in die Kohlenwasserstoffkette diskutiert und eine Zuordnung der beiden Absorptionsbanden der Ketone zu bestimmten Elektronenübergängen vorgenommen. Die Lage der Banden für die verschiedenen Ketone gibt schliesslich Kenntnis von der Grösse der Deformation, die das *C*-Oktett durch eingelagerte *H*-Kerne erfährt.

Für die Mittel zur Beschaffung eines Teils der Dielektrizitätskonstantenapparatur bin ich dem Königsberger Universitätsbund und Herrn Prof. Eisenlohr, für die Überlassung zahlreicher Hilfsmittel, vor allem der gesamten Absorptionsapparatur, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet. Auch möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Gans für wertvolle Ratschläge und vor allem Herrn Prof. Meerwein für zahlreiche anregende Diskussionen zu danken.

Königsberg i. Pr., Chemisches Institut der Universität,
im November 1928.

Über den Gaszustand niedrigsiedender Stoffe.

Von

Kurt Wohl.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 28.)

Ein Vergleich der Zustandsdaten niedrig siedender Stoffe miteinander und mit denen der Normalstoffe führt zu Aussagen über die Grösse und Temperaturabhängigkeit der van der Waalsschen Grössen a und b, über den Einfluss der Nullpunktsenergie auf die Zustandsgleichung, und lässt erkennen, dass die Molekülmodelle der alten Quantentheorie nicht die geeignete Grundlage zu einer quantitativen Beschreibung der van der Waalsschen Kräfte darstellen.

In einer früheren Abhandlung [Abh. I[1])] wurde gezeigt, dass das Theorem der übereinstimmenden Zustände für Normalstoffe mit hoher Genauigkeit im ganzen bekannten Temperaturgebiet vom Zustand sehr kleiner Dichten bis zu etwa der kritischen Dichte — weiter wurde die Untersuchung nicht ausgedehnt — gültig ist. Es liess sich eine optimale Übereinstimmung erzielen, wenn als Reduktionsmassstäbe für die Zustandsvariabeln die kritischen Daten T_k, p_k und das kritische Normalvolumen angewandt wurden, welch letzteres durch den für Normalstoffe geltenden Mittelwert

$$s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = 3\cdot75, \tag{1}$$

also durch ein konstantes Verhältnis von T_k und p_k definiert ist. Dabei konnte der Begriff des Normalstoffs auf Grund dieser Übereinstimmung von hochsymmetrischen Quadrupolmolekülen bis zu Molekülen mit starken Dipolmomenten erstreckt werden. Dass Stoffe so verschiedenen Charakters durch Variation allein der Massstäbe für die Temperatur und den Druck zur Deckung gebracht werden können, und dass weiterhin auch diese Massstäbe, also T_k und p_k, keinen Bezug zu den festen elektrischen Momenten der Moleküle erkennen lassen, ist mit der derzeitigen Theorie der van der Waalsschen Anziehung mehratomiger Stoffe[2]) nicht vereinbar. (Diese betrachtet nämlich die

[1]) Z. physikal. Chem. **133**, 305. 1928. [2]) Debye, Physikal. Ztschr. **21**, 178. 1920. **22**, 302. 1921. Zwicky, Physikal. Ztschr. **22**, 449. 1921. Falkenhagen, Physikal. Ztschr. **23**, 87. 1922. Keesom, Physikal. Ztschr. **22**, 129, 643. 1921. **23**, 225. 1922.

Moleküle als Mehrfachpole und nimmt an, dass bei mittleren und tiefen Temperaturen die gegenseitige Induzierung von Dipolmomenten (Debye) nur einen geringen Beitrag zur Anziehung liefert, letztere vielmehr wesentlich durch Orientierung der rotierenden Mehrfachpole (Keesom) zustande kommt. Dann müsste aber zwischen der Anziehung von Molekülen mit festen Quadrupol- und Dipolmomenten, besonders hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit, ein grosser Unterschied bestehen.) Als mit den Normalstoffen nicht streng korrespondierend wurden aus der Betrachtung die sogenannten permanenten Gase ausgeschaltet, die sich von den übrigen Stoffen durch unterhalb — 50° C liegende kritische Temperaturen absondern, ferner die assoziierenden Stoffe, die durch relativ hohe kritische Temperaturen ausgezeichnet sind. Es wurde gezeigt, dass die kennzeichnende Moleküleigenschaft der assoziierenden Stoffe nicht ihr hohes festes Dipolmoment als solches ist, da auch typische Normalstoffe mit gleichen festen Dipolmomenten existieren, sondern ein extremes Überwiegen des festen Dipolmoments über das induzierbare, also durch Verschiebung der Molekülbausteine gegeneinander im elektrischen Felde entstehende Dipolmoment. Damit scheint für alle Stoffe ausser den assoziierenden das Überwiegen der Induktionskräfte über die Orientierungskräfte bewiesen zu sein[1]).

[1]) Nachschrift bei der Korrektur.

In Abh. I Tabelle 16 waren für verschiedene Dipolstoffe die Dipolmomente μ und der Quotient $\frac{a}{b}$ angegeben, der durch folgende Gleichung für die Molekularpolarisation

$$P_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{4\pi N}{3 \cdot 3kT} \mu^2 + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{a}{T} + b$$

erklärt ist (ε = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex, D = Dichte). $\frac{a}{b}$ ist also ein Mass für das Verhältnis der Orientierungs- zur Verschiebungspolarisation.

In der folgenden Tabelle sind die Angaben über μ, a, b und $\frac{a}{b}$ auf Grund neuerer Messungen verbessert und vermehrt worden. Die Stoffe sind nach wachsenden Werten von $\frac{a}{b}$ geordnet. Die assoziierenden Stoffe sind durch einen Stern gekennzeichnet, sie stehen im allgemeinen, wie in Abh. I behauptet, am Ende der Reihe, jedoch mit Ausnahme von Äthylalkohol; andererseits steht Aceton, das sich anscheinend normal verhält, zwischen den assoziierenden Stoffen NH_3 und H_2O. Bei der immer noch vorhandenen Unsicherheit des experimentellen Materials ist es somit fraglich, ob die gefundene Beziehung zwischen Assoziation und elektrischen Molekulareigenschaften mehr als eine Faustregel darstellt.

Die Gruppe der permanenten Gase wird von den Edelgasen, den leichten zweiatomigen Elementmolekülen H_2, N_2 und O_2, einigen zwei-

	$\mu \cdot 10^{18}$	a	b	$\frac{a}{b}$	
$(C_2H_5)_2O$	1·14	8030	22·0 (25·9)[1]	364 (310)[1]	St.
$CHCl_3$	1·15	8170	21·3	384	W.
C_6H_5Cl	1·54	15500	31·0	500	W.
$(CH_3)_2O$.	1·29	10300	12·85 (15·05)[1]	800 (682)[1]	St.
$CH_3COOC_2H_5$ . .	1·74	19300	22·2	870	W.
CH_3COOCH_3 . .	1·67	17900	18·0	990	W.
HCl.	1·10	7470	6·72	1090	
C_2H_5OH*	1·63	17200	12·9	1340	W.
SO_2.	1·69	17700	10·6	1600	
CH_3Cl	1·97	23900	13·0	1840	
CH_3OH*.	1·64	16600	8,22	2000	D.
NH_3*.	1·52	14300	5·68	2510	
$(CH_3)_2CO$.	2·80	48400	16·3	2970	W. St.
H_2O*.	1·70	19100	4·0	4770	W.′

W.: Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928.
W.′: Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 204. 1928.
St.: Stuart, Z. Physik **51**, 490. 1928.
D.: Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 627.

H. A. Stuart (loc. cit.) sucht das in Abb. I aufgezeigte unterschiedliche Verhalten der Dipolstoffe dadurch zu deuten, dass bei assoziierenden Stoffen die Schwerpunkte der entgegengesetzten elektrischen Ladungen — oder einer von ihnen — an der Peripherie des Moleküls liegen sollen, während bei Normalstoffen mit gleich grossen Dipolmomenten diese Ladungszentren von symmetrischen Elektronenschalen umgeben seien, die den Dipol abschirmen und in grösserer Entfernung das Feld einem Quadrupol- oder Oktupolfeld annähern, oder von Atomen umgeben seien, die die Dipole — deren Anziehungspotential mit $\frac{1}{r^3}$ abfalle — verhindern, sich bis zu starker Anziehung zu nähern. Dazu ist zu bemerken, dass Elektronenschalen, soweit sie nicht sterisch hinderlich sind, durch gegenseitige Polarisation die Anziehung zweier Dipole nicht abschirmen, sondern verstärken müssen, und dass ein Quadrupol- und Oktupolfeld stärker mit der Entfernung abnimmt als ein Dipolfeld, also in grossem Abstande gegen letzteres verschwindet. Solange man mit dem einfachen Potenzgesetz der Dipolanziehung rechnet, spielt überhaupt die Länge der Dipole als solche keine Rolle, sondern lediglich der Abstand der Dipolmittelpunkte zweier Moleküle, so dass bei gegebenem Moment die maximale Anziehung und möglicherweise damit die Assoziation einfach um so grösser ist, je kleiner die Moleküle selbst sind. Diese Kennzeichnung

[1]) Einschliesslich Ultrarotglied.

atomigen Molekülen aus relativ ähnlichen leichten Atomen (CO, NO) sowie dem hochsymmetrischen (edelgasähnlichen) CH_4 gebildet. Bei den Edelgasen ist infolge ihrer enorm hohen Rotationsfrequenz eine gegenseitige Orientierung nicht möglich; die VAN DER WAALSsche Anziehung beruht bei ihnen nach DEBYE (loc. cit.) lediglich auf dem Induktionseffekt, der sich von dem Orientierungseffekt durch eine geringere Temperaturabhängigkeit unterscheidet.

Übersicht über die wichtigsten Zustandsdaten.

Wir wollen hier versuchen, durch einen Vergleich der permanenten Gase miteinander und mit den Normalstoffen zu genaueren Aussagen über die Eigenschaften der VAN DER WAALSschen Grössen a und b zu gelangen. Zunächst seien in Tabelle 1 einige wichtige Zustandsdaten zusammengestellt, und zwar die kritischen Daten T_k, p_k, das kritische Normalvolumen $v_k = \frac{RT_k}{3{\cdot}75\, p_k}$[1], das beobachtete kritische Volumen $v_{k\,\mathrm{beob}}$, der damit berechnete Koeffizient s [Gleichung (1)], sowie die

assoziierender Stoffe ist eng verwandt mit der in Abh. I ausgesprochenen, da die Verschiebungspolarisation eines Moleküls nach der alten CLAUSIUS-MOSOTTIschen Theorie der Dielektrika proportional der Molekülgrösse ist — nach der neueren Theorie ist sie ceteris paribus, d. h. bei gleicher Bindungsfestigkeit der Elektronen, in erster Linie der Elektronenzahl proportional, was im groben auf dasselbe hinausläuft. Übrigens sind bei gleicher Grösse des Moments die kleinen Moleküle vor den grossen ja auch durch eine viel schärfere Trennung der entgegengesetzten Ladungen ausgezeichnet.

Bei grosser Annäherung zweier Dipole gilt nun aber das $\frac{1}{r^3}$-Gesetz für das Potential nicht mehr, sondern wird in der Tat die Anziehung um so grösser, je grösser bei gegebenem Moleküldurchmesser die Dipollänge ist. Dieser Effekt — der quantitativ für Moleküle kaum zu verfolgen ist, — mag wohl gelegentlich vorkommen, doch ist seine Wirksamkeit aus dem vorhandenen Material nicht zu erkennen. Beim HCl-Molekül, dessen normales Verhalten STUART durch den Abschirmungseffekt zu deuten sucht, liegt nach MECKE[2]) der Wasserstoffkern ein wenig ausserhalb der Elektronenschale des Chlorions und ist somit das eine Ende des Dipols ungeschirmt.

Wahrscheinlich tritt Assoziation nur auf, wenn zu den genannten günstigen elektrostatischen Verhältnissen noch die Fähigkeit zur eigentlichen chemischen Bindung hinzukommt, d. h. wenn die Aggregationen ein steiles, nicht rein elektrostatisch, sondern zum Teil auch durch Resonanz zustandekommendes Minimum der potentiellen Energie besitzen (siehe diese Abh. weiter unten) und infolgedessen relativ beständig sind.

[1]) Vgl. Gleichung (1). [2]) MECKE, Z. Physik **42**, 390. 1927.

Tabelle 1.

	He	H_2	Ne	N_2	Ar	O_2	CO_2	
T_k	5·20	33·20	44·38	126·0	150·76	154·4	304·1	
p_k	2·26	12·80	26·86	33·490	47·996	49·713	72·93	
v_k	0·002247	0·002531	0·001613	0·003675	0·003051	0·003030	0·004100	
$v_{k\,\mathrm{beob}}$	0·002575	0·002900	0·001863	0·004017	0·003336	0·003324	0·00426	
s	3·2716	3·2733	3·2471	3·4305	3·4299	3·4224	3·61 (3·75)	
							Hauptgl.	Gl. 21
T_B	26·3	107·39	122·1	323·11	410·11	423·11	770	770
T_J	51·2	206·0	234·0	578	718	723	1330	1270
ϑ_B	5·06	3·24	2·75	2·56	2·72	2·74	2·53	2·53
ϑ_J	9·85	6·20	5·27	4·58	4·76	4·68	4·38	4·18
$T_B:T_J$	0·513	0·522	0·522	0·559	0·571	0·585	0·578	0·606

Boyletemperatur T_B, die Inversionstemperatur T_J bei kleinen Drucken und das Verhältnis dieser beiden Temperaturen zur kritischen (ϑ_B und ϑ_J) und zueinander. Als Vertreter der Normalstoffe wurde CO_2 gewählt.

Es sei erinnert, dass die Boyletemperatur definiert ist durch

$$\frac{\partial (pv)}{\partial p}_{(T = \mathrm{const},\ p = 0)} = 0 \qquad (2)$$

und die Inversionstemperatur durch

$$\frac{\partial v}{\partial T}_{(p = \mathrm{const} = 0)} = \frac{v}{T}. \qquad (3)$$

Einheit des Druckes in Tabelle 1 ist die Atmosphäre, Einheit des Volumens das empirische Normalvolumen. Die kritischen Daten sind der Zusammenstellung von MATHIAS und CROMMELIN (LANDOLT-BÖRNSTEIN) entnommen, v_k von He ist nach PICKERING (ebenda) angegeben. Die Boyletemperaturen sind meist nach VAN DER WAALS JR.[1]) zitiert, doch wurde der Wert für Ne aus den Messungen von HOLBORN und OTTO[2]), der für He aus den Messungen von NYHOFF und KEESOM[3]) ermittelt. Die Inversionstemperaturen wurden aus den in Tabelle 2 zusammengestellten Daten mittels Gleichung (3) berechnet. Nur die für O_2 angegebene Zahl stammt von KEESOM (loc. cit.). Über die Daten von CO_2 vgl. Abh. I.

Die Zahlen der Tabelle bilden im allgemeinen monoton von CO_2 zu He verlaufende Reihen. O_2, Ar und N_2 bilden im reduzierten Masssystem eine eng zusammengehörige Gruppe (die „Ar-Gruppe"); He und H_2 haben nahezu identische Werte für s und $\frac{T_B}{T_J}$, sind jedoch in

[1]) VAN DER WAALS JR., Handbuch der Physik **10**, 148 (Springer). [2]) HOLBORN und OTTO, Z. Physik **38**, 359. 1926. [3]) NYHOFF und KEESOM, Koninkl. Ak. **36**, 1019. 1927.

den reduzierten Einzelwerten dieser beiden Temperaturen recht verschieden. *Ne* schliesst sich mit ϑ_B der *Ar*-Gruppe, mit s und $\frac{T_B}{T_J}$ den beiden leichtesten Gasen an.

Die zweiten Virialkoeffizienten.

(Korrespondenz und ungefähre Temperaturabhängigkeit von a.)

Wir wenden uns nun dem theoretisch einfachst zu behandelnden Gebiet kleiner Gasdichten zu. Hier vereinfacht sich die Zustandsgleichung zu der Form

$$pv = RT + Bp \tag{4a}$$

bzw. reduziert

$$\pi\varphi = s\vartheta + \mathfrak{B}\pi, \tag{4b}$$

wobei

$$\mathfrak{B} = \frac{B}{v_k}. \tag{4c}$$

B ist der zweite Virialkoeffizient. π, φ und ϑ sind die mit den kritischen Daten reduzierten Zustandsvariabeln. s ist durch Gleichung (1) definiert; $\mathfrak{B}$ ist der reduzierte zweite Virialkoeffizient. Nach der verallgemeinerten van der Waalsschen Gleichung ist

$$B = b_0 \cdot \varphi(T) - \frac{a \cdot f(T)}{RT}, \tag{5}$$

wo b_0 das Kovolumen beim absoluten Nullpunkt bedeutet und ebenso wie a mit einer Temperaturfunktion versehen ist. Nach der von A. Wohl[1]) aufgestellten Hauptzustandsgleichung, in der b konstant und a umgekehrt proportional der Temperatur gesetzt ist, gilt

$$B = b - \frac{a}{RT^2}. \tag{6a}$$

$$\mathfrak{B} = \frac{B \cdot 3{\cdot}75\, p_k\ ^{2})}{RT_k}. \tag{6b}$$

$$\mathfrak{B} = 0{\cdot}25 - \frac{1{\cdot}6}{\vartheta^2}. \tag{6c}$$

Diese Gleichungen geben nach Abh. I Absolutwerte und Temperaturverlauf der zweiten Virialkoeffizienten aller Normalstoffe oberhalb etwa $\vartheta = 0{\cdot}84$ bis herauf zu $\vartheta = 2{\cdot}5$ sehr genau wieder, während bei tieferer Temperatur $\mathfrak{B}$ bei allen Normalstoffen steiler mit sinken-

[1]) A. Wohl, Z. physikal. Chem. **87**, 1. 1914. **99**, 207. 1921. [2]) Vgl. Gleichung (4c) und (1).

Die zweiten Virialkoeffizienten.

Tabelle 2a. Helium.

T	673·1	573·1	473·1	373·1	323·1	293·1	235·7	202·8	169·8	126·6	90·03	71·58	65·1
$B_{\text{H.u.O.}} \cdot 10^5$	+ 59·5	+ 61·6	+ 64·9	+ 66·8	+ 68·9	[+ 69·3]	[+ 70·0]	[+ 70·0]	[+ 69·8]	[+ 67·1]	62·3	[+ 57]	55·1
$B_{\text{N.u.K.}} \cdot 10^5$	—	—	—	—	—	+ 67·4	(+ 73·1)	+ 75·9	(+ 77·5)	(+ 72·6)	(+ 63·3)	+ 60·4	—
$B_{\text{N.u.K.korr}} \cdot 10^5$	—	—	—	—	—	+ „	73·5	+ „	77·0	74·5	67·1	+ „	[56·9]
$B_{\text{ber}} \cdot 10^5$	+ 54·4	+ 59·7	+ 64·9	+ 69·4	+ 71·3	+ 72·4	+ 73·7	+ 74·1	+ 73·6	+ 71·1	+ 65·2	+ 59·1	+ 56·0
ϑ	129	110	91	71·7	62·1	56·3	45·3	39·0	32·6	24·4	17·3	13·8	12·5
$\mathfrak{B}_{\text{ber}}$	+ 0·184	+ 0·202	+ 0·220	+ 0·235	+ 0·241	+ 0·245	+ 0·249	+ 0·250	+ 0·249	+ 0·240	+ 0·220	+ 0·200	+ 0·189

T	48·16	37·33	23·30	20·53	20·3	17·255	15·1	14·11	4·23	3·74	3·42	2·52
$B_{\text{H.u.O.}} \cdot 10^5$	—	—	—	—	− 16·4	—	− 79·7	—	—	—	—	—
$B_{\text{N.u.K.}} \cdot 10^5$	+ 44·0	+ 28·4	(− 13·1)	(− 17·5)	—	− 49·4	—	− 86·5	− 700 [1]	− 700 [1]	− 960 [1]	− 2240 [1]
$B_{\text{N.u.K.korr}} \cdot 10^5$	+ „	+ „	− 12·0	− 26·1	[− 27·3]	− „	[− 71·4]	− „	—	—	—	—
$B_{\text{ber}} \cdot 10^5$	+ 43·4	+ 28·8	− 10·6	− 26·5	− 27·9	− 50·5	− 72·4	− 84·9	− 667	− 821	− 961	− 1619
$(B_{\text{korr}} - B_{\text{ber}}) \cdot 10^5$	+ 0·6	− 0·4	− 1·4	+ 0·4	+ 0·6	+ 1·1	+ 1·0	− 1·6	− 33	+ 121	+ 1	− 621
ϑ	9·26	7·18	4·48	3·94	3·90	3·32	2·90	2·716	0·814	0·720	0·657	0·498
$\mathfrak{B}_{\text{ber}}$	+ 0·147	+ 0·096	− 0·036	− 0·090	− 0·094	− 0·171	− 0·245	− 0·287	− 2·26	− 2·78	− 3·25	− 5·48

Tabelle 2b. Wasserstoff.

	Holborn und Otto									Nyhoff und Keesom				
T	473·1	373·1	323·1	273·1	223·1	173·1	123·1	90·1	65·1	47·57	41·59	36·55	31·27	24·79
$B_{\text{beob}} \cdot 10^5$	+ 92·2	+ 91·4	+ 89·0	+ 82·1	+ 71·0	+ 53·7	+ 17·3	− 32·5	− 107·7	− 202	− 267	− 334	− 448	− 636
$B_{\text{ber}} \cdot 10^5$	+ 92·5	+ 91·4	+ 88·3	+ 81·7	+ 72·6	+ 54·2	+ 17·3	− 32·8	− 107·5	− 213·6	− 272·6	− 340·0	− 439·2	− 635·9
$B_{\text{beob}} - B_{\text{ber}} \cdot 10^5$	− 0·3	0	+ 0·7	+ 0·4	− 1·6	− 0·5	0	+ 0·3	− 0·2	+ 12	+ 6	+ 6	− 9	0
ϑ	14·25	11·24	9·73	8·22	6·71	5·21	3·70	2·72	1·96	1·433	1·253	1·101	0·942	0·747
$\mathfrak{B}_{\text{beob}}$	+ 0·275	+ 0·272	+ 0·266	+ 0·246	+ 0·212	+ 0·162	+ 0·051	− 0·097	− 0·323	− 0·608	− 0·801	− 1·003	− 1·345	− 1·910

[1]) Nach Bocks und K. Onnes, loc. cit.

Tabelle 2c. Neon, Stickstoff, Argon.

	T	673·1	573·1	473·1	423·1	373·1	323·1	273·1	223·1	173·1	143·1	123·1	90·1	65·1
Ne	$B_{beob} \cdot 10^5$	+ 80·6	+ 80·8	(+ 76·6)	—	(+ 69·6)	—	+ 62·6	+ 53·5	+ 37·9	—	+ 0·6	— 48·0	— 123·1
	$B_{korr} \cdot 10^5$	+ „	+ „	+ 78·3	—	+ 73·0	—	+ „	+ „	+ „	—	+ „	— „	— „
	$B_{ber} \cdot 10^5$	+ 79·4	+ 80·5	+ 79·9	—	+ 76·0	—	+ 65·3	+ 54·5	+ 36·0	—	— 0·2	— 47·7	— 121·3
	$B_{korr} - B_{ber} \cdot 10^5$	+ 1·2	+ 0·3	— 1·6	—	— 3·0	—	— 2·7	— 1·0	+ 1·9	—	+ 0·8	— 0·3	— 1·8
	ϑ	15·18	12·90	10·67	—	8·40	—	6·15	5·02	3·90	—	2·77	2·04	1·47
	$\mathfrak{B}_{korr}$	+0·380	+0·380	+0·368	—	+0·344	—	+0·295	+0·252	+0·179	—	+0·003	—0·226	— 0·580
N_2	$B_{beob} \cdot 10^5$	+138·1	+121·2	+ 90·1	+ 67·7	+ 26·1	— 1·5	— 60·7	—154·9	—304·6	—468·6			
	$B_{ber} \cdot 10^5$	+137·0	+120·5	+ 91·4	+ 69·2	+ 39·1	— 2·7	— 62·9	—155·0	—309·5	—463·9			
	$B_{beob} - B_{ber} \cdot 10^5$	+ 1·1	+ 0·7	— 1·3	— 1·5	— 3·0	+ 1·2	+ 2·2	+ 0·1	+ 4·9	— 4·7			
	ϑ	5·34	4·55	3·75	3·36	2·96	2·56	2·165	1·770	1·373	1·135			
	$\mathfrak{B}_{beob}$	+0·285	+0·250	+0·186	+0·140	+0·074	—0·003	—0·126	—0·321	—0·621	—0·970			
Ar	$B_{beob} \cdot 10^5$	+ 89·9	+ 65·9	(+ 27·4)	+ 6·8	— 25·2	— 64·8	—129·8	—222·1	—378·1				
	$B_{korr} \cdot 10^5$	+ „	+ „	+ 31·0	+ „	— „	— „	— „	— „	— „				
	$B_{ber} \cdot 10^5$	+ 87·5	+ 66·8	+ 33·5	+ 9·1	— 23·1	— 67·0	—129·2	—222·7	—377·0				
	$B_{korr} - B_{ber} \cdot 10^5$	+ 2·4	— 0·9	— 2·5	— 2·3	— 2·1	+ 2·2	— 0·6	+ 0·6	— 1·1				
	ϑ	4·46	3·80	3·14	2·81	2·48	2·14	1·81	1·48	1·15				
	$\mathfrak{B}_{korr}$	+0·223	+0·164	+0·076	+0·017	—0·062	—0·162	—0·324	—0·550	—0·940				

Tabelle 3. Die reduzierten zweiten Virialkoeffizienten der Normalstoffe.

ϑ	10·00	5·00	3·333	2·500	1·667	1·250	1·000	0·833	0·714	0·667	0·556
$\mathfrak{B}_{beob}$	—	—	—	— 0·006	— 0·326	— 0·778	— 1·350	— 2·10	— 3·10	— 4·28	— 5·75
$\mathfrak{B}_{Gl. 6c}$	+ 0·234	+ 0·186	+ 0·116	— 0·006	— 0·326	— 0·778	— 1·350	— 2·06	— 2·89	— 3·85	— 4·94
$\mathfrak{B}_{beob} - \mathfrak{B}_{Gl. 6c}$	—	—	—	0	0	0	0	— 0·04	— 0·21	— 0·43	— 0·81
$\mathfrak{B}_{ber}$ (Gl. 21)	+ 0·139	+ 0·211	+ 0·125	— 0·001	— 0·338	— 0·781	— 1·355	— 2·10	— 3·05	— 4·25	— 5·75
$\mathfrak{B}_{beob} - \mathfrak{B}_{ber}$ (Gl. 21)	—	—	—	— 0·005	+ 0·012	+ 0·003	+ 0·005	0	— 0·05	— 0·03	0

der Temperatur abfällt, als den Gleichungen (6) entspricht. Dass die kritischen Daten T_k und p_k optimal als Reduktionsmassstäbe geeignet sind, um in dem vom kritischen Punkt weit entfernten Zustand hoher Verdünnung Übereinstimmung zu erzielen, ist ein besonders deutlicher Beweis für die Reichweite des Theorems.

Die zweiten Virialkoeffizienten derjenigen permanenten Gase, die in weitem Temperaturbereich untersucht sind, sind in den Tabellen 2 unter B_{beob} zusammengestellt. In Tabelle 3 ist auch die Kurve der reduzierten zweiten Virialkoeffizienten der Normalstoffe innerhalb des bekannten Gebiets durch einige Punkte gekennzeichnet (vgl. Abh. I).

Die Messungen stammen im wesentlichen von HOLBORN und OTTO[1]) (H. und O.). Für H_2 sind unterhalb des Messbereichs von HOLBORN und OTTO die Messungen von NYHOFF und KEESOM[2]) (N. und K.) benutzt; auch für He sind Messungen derselben Autoren[3]) herangezogen. Die bei den allertiefsten Heliumtemperaturen angegebenen Zahlen sind aus den von BOCKS und K. ONNES[4]) angegebenen Isothermen berechnet. Nach dem Vorgang von HOLBORN und OTTO dient als Einheit des Druckes 1 m Hg, als Einheit des Volumens das Molvolumen bei 0° C und 1 m Hg. Die Reduzierung des zweiten Virialkoeffizienten erfolgt auch hier entsprechend Gleichung (6b) mit dem kritischen Normalvolumen. Die Spalte B_{ber} wird später erklärt.

Die mittleren Kurven der reduzierten zweiten Virialkoeffizienten der permanenten Gase sind in Fig. 1 zusammen mit der für Normalstoffe gültigen Kurve graphisch dargestellt, und zwar als Funktion von $\tau = \frac{1}{\vartheta} = \frac{T_k}{T}$. In diesem Diagramm gibt ein Stoff, für den a und b temperaturunabhängig ist, nach Gleichung (5) eine gerade Linie, und ein Stoff mit konstantem b und einem der Temperatur umgekehrt proportionalen a, wie ihn etwa die A. WOHLsche Gleichung fordert, nach Gleichung (6c) eine bezüglich τ quadratische Kurve. Die dieser Gleichung entsprechende Kurve ist, soweit sie nicht durch die empirisch bekannte Kurve der Normalstoffe gedeckt wird, gestrichelt eingezeichnet [ferner die nach Gleichung (21) berechnete Kurve für Normalstoffe punktiert]. Nimmt man das Kovolumen b als konstant an, so wird dieses durch den Schnittpunkt der B-Kurve mit der Ordinatenachse ($T = \infty$) gekennzeichnet und wird die Grösse $\frac{a}{R}$ bei ge-

[1]) HOLBORN und OTTO, Z. Physik **33**, 1. 1925. **38**, 359. 1926. [2]) NYHOFF und KEESOM, Koninkl. Ak. **37**, 35. 1928. [3]) Koninkl. Ak. **36**, 1019. 1927. [4]) BOCKS und K. ONNES, Comm. 170a. 1924.

gebener Temperatur durch die Neigung der Verbindungslinie des betreffenden Punktes der Kurve mit diesem Schnittpunkt dargestellt.

Die Messwerte von *Ne* sind an zwei Stellen der Tabelle 2c, die von *Ar* an einer, durch die Zahlwerte der nächst tieferen Reihe korrigiert, da die Differenzen-

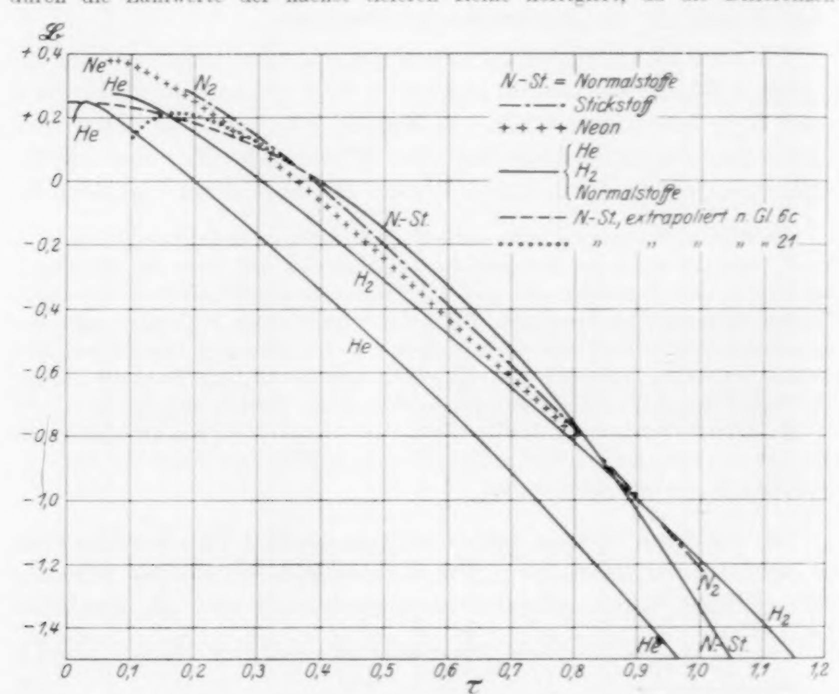


Fig. 1. Die reduzierten zweiten Virialkoeffizienten als Funktion der reziproken reduzierten Temperatur.

[Die H_2-Kurve ist versehentlich an ihrem oberen Ende mit *He* anstatt mit H_2 bezeichnet.]

quotienten $\frac{\Delta B}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}$ hier grobe Unregelmässigkeiten aufweisen. Auch die Messwerte von Nyhoff und Keesom für *He* sind durch graphische Interpolation im T- und $\left(\frac{1}{T}\right)$-Diagramm entsprechend der Spalte $B_{\text{N. u. K. korr}}$ ausgeglichen. Die aus den Messreihen (H. und O.) und (N. und K.) auf die Messtemperaturen der jeweils anderen Autoren interpolierten Werte sind in eckige Klammern gesetzt.

Als erster Befund sei hervorgehoben, dass die reduzierten zweiten Virialkoeffizienten aller hier betrachteten Stoffe, mit Ausnahme von *He*, etwas oberhalb der kritischen Temperatur fast genau den gleichen

Wert besitzen, wie die folgenden für $\vartheta = 1{\cdot}184$ ($\tau = 0{\cdot}845$) berechnete Zusammenstellung zeigt:

	He	H_2	*Ne*	N_2	*Ar*	Normalstoff
$\mathfrak{B}_{\text{ber}}$	— 1·233	— 0·901	— 0·885	— 0·881	— 0·885	— 0·890

Bei H_2, N_2, *Ar* und Normalstoffen liegt diese Temperatur im Messgebiet. Für O_2 und *CO*, die nur bei höherer Temperatur gemessen sind, gelten sicherlich sehr ähnliche Zahlen. Der *Ne*-Wert liess sich mit ziemlicher Sicherheit extrapolieren.

Die Kurven der zweiten Virialkoeffizienten aller permanenten Gase zeigen, wenn man für *He*, H_2 und *Ne* das Gebiet höchster Temperaturen zunächst ausser Betracht lässt, nach Fig. 1 eine Abhängigkeit von τ, die zwischen einer linearen und einer quadratischen liegt und der rein linearen Abhängigkeit nahekommt. In der Gegend der kritischen Temperatur laufen alle Kurven flacher als die der Normalstoffe, so dass bei tiefer Temperatur die $\mathfrak{B}$-Werte der permanenten Gase über denen der Normalstoffe, bei hoher darunter liegen. Oberhalb des Messgebiets für Normalstoffe wird deren extrapolierte $\mathfrak{B}$-Kurve von den Kurven der permanenten Gase noch einmal geschnitten.

Die Kurven der *Ar*-Gruppe drängen sich eng zusammen; *Ne* schliesst sich, wie schon aus seiner reduzierten Boyletemperatur (Tabelle 1) zu vermuten war, aufs engste an *Ar* an. Der Übersicht wegen sind die zwischen N_2 und *Ne* liegenden Kurven von *Ar* und O_2 in Fig. 1 nicht eingezeichnet. Für diese vier Gase hat also wenigstens im verdünnten Zustand das Theorem weitgehende Geltung. Die H_2-Kurve läuft bei weitem flacher als die Linienzüge der *Ar*-Gruppe einschliesslich *Ne*. Die fünf von Nyhoff und Keesom gemessenen Werte, die bei tiefster Temperatur, zwischen $\tau = 0{\cdot}70$ und $1{\cdot}33$ liegen, bilden praktisch eine gerade Linie; doch geben die vier tiefsten Messwerte von Holborn und Otto ($\tau = 0{\cdot}192$ bis $0{\cdot}510$) mit gleicher Strenge eine Gerade, die flacher als erstere läuft und genau im obersten Messpunkt der Reihe (N. und K.) unter Bildung eines Knicks mit ihr zusammenstösst. Demnach fällt die wahrscheinlichste Kurve für H_2 bei höherer Temperatur mit der Messkurve (H. und O.) zusammen und krümmt sich bei tieferer Temperatur zur τ-Achse hin.

Die *He*-Kurve liegt bei allen Temperaturen weitaus am tiefsten. Die Mittellinie durch die Messungen von Nyhoff und Keesom läuft zwischen 110° und 16° abs. linear, um bis zum tiefsten Messwert bei 14·11° ein wenig abzufallen. Die *B*-Werte für *He* zwischen 4·23° und 2·59° konnten aus den unregelmässigen Messpunkten nach Bocks und K. Onnes (loc. cit.) nur ganz roh ermittelt werden. Sie streuen

sehr stark und fordern ihrer Gesamtlage nach einen mit sinkender Temperatur steiler werdenden Abfall der B-Kurve. Die Spalte B_{ber} (Tabelle 2a) zeigt, dass eine einfache Extrapolation der Mittellinie (N. und K.) zu einer den Umständen nach guten Mittellinie auch durch diese Punkte führt. Nach HOLBORN und OTTO ist die Neigung der He-Kurve oberhalb 65·1° sehr flach, um sich — zufolge der Messwerte bei 20·3° und 15·1° — bereits in der Gegend von $\tau = 0{\cdot}3$ stark konkav gegen die τ-Achse zu krümmen, ein Verhalten, das der Stellung von He in der Gesamtheit der Stoffe wenig entspricht. Da die Messlücke zwischen 65·1° und 20·3° durch Punkte der Reihe (N. und K.) ausgefüllt ist, da die beiden tiefsten Werte (H. und O.) auf entgegengesetzten Seiten der Mittellinie (N. und K.) liegen, und da eine sinngemässe Extrapolation der Kurve (H. und O.) weit unterhalb der Werte nach BOCKS und K. ONNES verlaufen müsste, geben wir unterhalb 65·1° den Messungen von NYHOFF und KEESOM den Vorzug.

Die BERTHELOTsche Gleichung, nach der a umgekehrt proportional der Temperatur ist, war seinerzeit zum wesentlichsten Teil aus den zweiten Virialkoeffizienten der permanenten Gase abgeleitet worden. Sie ist für den verdünnten Zustand von der — auch hier ihr überlegenen — Hauptgleichung von A. WOHL kaum verschieden. Wir sehen nun, dass diese Gleichungen für Ar, N_2 und Ne nur roh, schlechter noch für H_2 und ganz schlecht für He gelten und streng genommen auf Normalstoffe beschränkt sind. Immerhin schmiegen sich nach der vorstehenden Darstellung (Figur 1) die $\mathfrak{B}$-Kurven der Ar-Gruppe und von Ne der Kurve der Normalstoffe so eng an, wie das bei der verschiedenen Ordnung der Kurven bezüglich τ nur möglich ist, so dass — mit weit minderer Strenge als innerhalb der Klasse der Normalstoffe — noch von einer Gültigkeit des Theorems bis herab zu Ne gesprochen werden kann. Allerdings ist diese Gültigkeit, nach dem vorliegenden Material über die zweiten Virialkoeffizienten zu urteilen, nur oberhalb der kritischen Temperatur vorhanden: die mittels Gleichung (9) (siehe später) extrapolierten $\mathfrak{B}$-Kurven verlaufen schon bei T_k selbst, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit Ausnahme der He-Kurve um etwa 0·15 oberhalb der Kurve der Normalstoffe, und mit tiefer sinkender Temperatur wächst diese Diskrepanz in gleichem Sinne weiter:

He	H_2	Ne	N_2	Ar	Normalstoffe
— 1·614	— 1·193	— 1·201	— 1·221	— 1·202	— 1·35

Es tritt eben der Unterschied in der Ordnung der Kurven bezüglich τ bei hohen τ-Werten besonders stark in Erscheinung.

Zur kinetischen Theorie. I.

Nimmt man an, wie es bei allen bisherigen kinetischen Rechnungen mit Ausnahme derjenigen von ZWICKY über *He* geschehen ist, dass die Temperaturabhängigkeit von b bei kleinen Dichten zu vernachlässigen ist, so folgt — bei Ausserachtlassung der höchsten Temperaturen — aus dem gestreckten Verlauf der B-Kurven aller permanenten Gase, dass die VAN DER WAALSsche Grösse a bei diesen Stoffen im allgemeinen äusserst wenig temperaturabhängig ist und erst im Gebiet der kritischen und noch tieferer Temperatur — das überhaupt nur bei H_2 und *He* bekannt ist — mit sinkender Temperatur stärker zuzunehmen beginnt. Dieser Befund erstreckt sich auf ein- und zweiatomige Gase und auf letztere im Zustand voll angeregter Rotation und der Rotationsentartung (H_2 bei tiefer Temperatur). Diese Korrespondenz ein- und zweiatomiger Stoffe, wie sie besonders weitgehend, nämlich auch hinsichtlich der reduzierten a-Werte selbst, zwischen *Ar*, O_2, N_2 und *Ne* besteht, fordert aber für die von ihr umfassten Stoffe die gleichen zustandsbestimmenden Ursachen und ist nicht mit der Annahme vereinbar, dass bei den zweiatomigen Stoffen Orientierungskräfte wesentlich sind, die eine stärkere Temperaturabhängigkeit als Induktionskräfte besitzen und bei einatomigen Stoffen nicht auftreten können.

Korrespondenz bei höheren Drucken.

Die aus Fig. 1 zu ersehende Angleichung der zweiten Virialkoeffizienten von *Ne* bis zu den Normalstoffen wurde, wie noch einmal betont sei, durch Reduktion mit den kritischen Daten T_k und p_k erzielt, die in einem vom verdünnten Zustand weit entfernten Gebiet gemessen sind. Daraus scheint hervorzugehen, dass innerhalb dieses Stoffbereichs die Korrespondenz sich in demselben Masse, wie sie für die $\mathfrak{B}$-Werte festgestellt wurde, bis zum kritischen Punkt erstreckt, dass mit anderen Worten wenigstens auf der kritischen Isotherme die Volumabhängigkeit der VAN DER WAALSschen Grössen bei all diesen Stoffen eine sehr ähnliche ist. In der Tat lässt sich das — sogar für H_2 — leicht zeigen: nach Gleichung (4b) ist φ um so grösser, je höher der Wert von $\mathfrak{B}$ liegt; nach der Zusammenstellung auf S. 88 unten ist also das reduzierte Volumen der permanenten Gase (ausser *He*)

bei der kritischen Temperatur und übereinstimmenden kleinen Drucken grösser als bei Normalstoffen. Dem entspricht es, dass auch die auf das kritische Normalvolumen [Gleichung (1)] bezogenen kritischen Volumina der permanenten Gase grösser (bzw. die s-Werte kleiner) sind. Bei He ist nach derselben Zusammenstellung $\frac{v}{v_{k\,\mathrm{normal}}}$ bei kleinen Drucken kleiner als bei Normalstoffen, $\frac{v_{k\,\mathrm{beob}}}{v_{k\,\mathrm{normal}}}$ jedoch ebenso wie bei den anderen permanenten Gasen grösser (bzw. s kleiner). Bei He verzögert sich also in weiterem Abstande vom idealen Gaszustand die Volumabnahme in besonderer Weise, worauf später zurückzukommen ist.

Die Frage, ob auch bei anderen Temperaturen die Korrespondenz der $\mathfrak{B}$-Werte über T_k und die Divergenz unter T_k von Ne bis zu den Normalstoffen sich bei höheren Drucken wiederfindet oder hier spezielle Volumeffekte auftreten, lässt sich durch eine Berechnung der Isothermen mittels der A. WOHLschen Zustandsgleichung entscheiden, die in Form der Hauptgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT_k}{v(v-b)T} + \frac{cT_k^{4/3}}{v^3 T^{4/3}} \tag{7a}$$

bzw. reduziert

$$\pi = \frac{s\vartheta}{\varphi - 0{\cdot}25} - \frac{6}{\varphi(\varphi - 0{\cdot}25)\vartheta} + \frac{4}{\varphi^3 \vartheta^{4/3}} \tag{7b}$$

für Normalstoffe über das ganze bekannte Gasgebiet bis in die Nähe des kritischen Volumens gültig ist, wie in Abh. I an Hand eines grossen Zahlenmaterials bewiesen wurde.

A. WOHL[1]) hat versucht, die von ihm aufgestellte Zustandsgleichung den permanenten Gasen anzupassen, indem er einmal die empirischen Werte von s in die Gleichung einführte — wodurch entsprechend Abh. I, Gleichung (2), die Konstanten sich ein wenig ändern — und zweitens im a-Glied die Temperaturfunktion $\left(\frac{T_k}{T}\right)$ durch $e^{\frac{T_k}{T}-1}$, im c-Glied die Funktion $\left(\frac{T_k}{T}\right)^{4/3}$ durch $\left(\frac{T_k}{T}\right)^2$ ersetzte. Doch zeigt sich, wenn man das ganze bekannte Isothermennetz zur Prüfung heranzieht, dass die für einzelne besondere Punkte gefundene Übereinstimmung im allgemeinen nicht erhalten bleibt. Vor allem sind die Divergenzen unterhalb der kritischen Temperatur sehr hoch, weil die für permanente Gase gewählte Temperaturfunktion des a-Gliedes zwar oberhalb der kritischen Temperatur entsprechend der Erfahrung weniger temperaturabhängig ist, als die für Normalstoffe bewährte, unterhalb T_k aber entgegen der Erfahrung stärker temperaturabhängig als diese wird.

Wir finden, dass die Einführung der individuellen s-Werte entsprechend Abh. I, Tabelle 2, eine so geringfügige Wirkung auf die Werte der Konstanten der WOHLschen Gleichung hat, dass wir davon trotz der günstigen Richtung der Wirkung ganz absehen und also stets mit dem kritischen Normalvolumen reduzieren.

[1]) A. WOHL, Z. physikal. Chem. **99**, 226. 1921.

Für Ne, O_2, N_2, Ar und CH_4 finden wir die beste erreichbare Anpassung an die Erfahrung, wenn wir die Gleichung (7) mit der Temperaturfunktion $\left(\frac{T_k}{T}\right)$ im a-Glied beibehalten und lediglich die Temperaturabhängigkeit des c-Gliedes durch Erhöhung des Exponenten von $\frac{T_k}{T}$ auf $^5/_3$ verstärken[1]). Die folgenden Tabellenauszüge 4a bis 4c zeigen an den Beispielen N_2, Ar und CH_4 im allgemeinen eine gute Übereinstimmung bei und oberhalb der kritischen Temperatur. $\varDelta p$ (%) bedeutet $100\,\frac{(p_{\text{beob}} - p_{\text{ber}})}{p_{\text{beob}}}$ [2]); p ist in Atmosphären, v im Vielfachen des empirischen Normalvolumens ausgedrückt. Die Konstanten sind mit den in Tabelle 1 angegebenen kritischen Daten berechnet. Soweit nichts anderes bemerkt, stammen die Messungen von Holborn und Otto (loc. cit.). Für Methan sind besondere Einheiten sowie die kritischen Daten am Kopf der Tabelle angegeben.

Längs der kritischen Isotherme und in deren unmittelbarer Nähe ist die spezielle Gleichung für permanente Gase mit der für Normalstoffe gültigen Hauptgleichung identisch, da bei T_k alle Temperaturfunktionen gleich Eins werden. Nach Tabelle 4a und 4b sind hier die beobachteten Drucke um den geringen Betrag von 1 bis 2% grösser als die der Normalstoffe, also auch das Volumen bei übereinstimmenden Drucken ein wenig grösser als bei letzteren, so wie es nach dem Verhältnis der $\mathfrak{B}$-Werte bei T_k und der kritischen Volumina beider Stoffgruppen zu erwarten ist.

Bei anderen Temperaturen bleiben die spezielle und die Hauptgleichung wegen der starken Volumabhängigkeit des c-Gliedes für hohe Verdünnung gleichfalls identisch und führen zu derselben Gleichung (6) für den zweiten Virialkoeffizienten. Infolge seiner starken Temperaturabhängigkeit ist das c-Glied oberhalb $\vartheta = 2{\cdot}5$ bis 3 überhaupt in dem hier betrachteten Volumbereich zu vernachlässigen. Wesentlich, d. h. grösser als 1%, wird der Unterschied zwischen den beiden Gleichungen nur zwischen $\vartheta = 1{\cdot}03$ bis $1{\cdot}6$ und für kleinere Volumina als $2{\cdot}5\,v_k$. Spalte $\varDelta p'$ (%), die die prozentische Differenz zwischen Beobachtung und Hauptgleichung angibt, zeigt (Tabelle 4a bis 4c), dass hier die Drucke der permanenten Gase erheblich hinter denen der Normalstoffe zurückbleiben.

Die Differenzen zwischen Beobachtung und spezieller Gleichung [Spalte $\varDelta p$ (%)] überschreiten oberhalb T_k bis in die Gegend von v_k an keiner Stelle 2%. Die Übereinstimmung ist also im allgemeinen besser, als bei der kritischen Temperatur und vom gleichen Grade wie bei Normalstoffen. Doch sind die kleinen Divergenzen bei allen permanenten Gasen in übereinstimmenden Zuständen nahe die gleichen und daher systematischer Natur. Während die Normalstoffe eine Prüfung nur bis $1{\cdot}75\,T_k$ erlaubten, liegen bei den permanenten Gasen Messdaten bis $5{\cdot}34\,T_k$, bei dem hier nicht tabellierten Ne noch bis zu höherer reduzierter Tem-

[1]) Nach Abh. I musste bereits bei Äthylen, das entsprechend der Lage seiner kritischen Temperatur bei 9° C eine Mittelstellung zwischen den permanenten Gasen und Normalstoffen einnimmt, der Exponent von $^4/_3$ auf $^3/_2$ erhöht werden.

[2]) In Abh. I habe ich $\varDelta p$ (%) als $\frac{100\,(p_{\text{ber}} - p_{\text{beob}})}{p_{\text{beob}}}$, also mit entgegengesetztem Vorzeichen definiert.

Tabelle 4a und 4b.

	R	b	$a\,T_k$	$c\,T_k^{5/2}$
Stickstoff	0·0036631	0·0009188	0·34196	0·021057
Argon . .	0·0036633	0·0007671	0·40877	0·023685

	T	ϑ	v	φ	p_{beob}	π_{beob}	Δp (%)	$\Delta p'$ (%)
Tab. 4a N_2	126·81 [1]	1·006	0·014573	3·624	22·92	0·684	+ 1·4	
			0·0095067	2·364	29·16	0·870	+ 1·0	
			0·0055928	1·392	33·90	1·012	+ 0·1	— 0·1
	143·13	1·138	0·0089070	2·219	39·474	1·179	— 0·5	— 1·4
			0·0053319	1·327	52·632	1·571	— 0·3	— 3·7
	173·13	1·375	0·013722	3·42	39·474	1·179	— 0·9	— 1·4
			0·0073863	1·839	65·790	1·963	— 1·0	— 2·9
			0·0048954	1·219	92·106	2·748	+ 0·7	— 4·3
	273·13	2·166	0·025007	6·23	39·474	1·179	— 0·3	— 0·4
			0·014951	3·72	65·790	1·963	— 0·1	— 0·4
			0·0093720	2·335	105·26	3·142	+ 0·5	— 0·4
	373·13	2·96	0·034968	8·70	39·474	1·179	+ 0·2	
			0·013448	3·35	105·26	3·142	+ 1·1	+ 0·9
	673·13	5·34	0·063521	15·80	39·474	1·179	+ 0·5	
			0·024521	6·10	105·26	3·142	+ 1·5	
Tab. 4b Ar	152·89 [2]	1·0146	0·013769	4·01	30·809	0·629	+ 1·8	
			0·0084380	2·46	41·668	0·869	+ 2·2	+ 2·0
			0·0035682	1·04	52·25	1·088	+ 0·8	— 0·5
	163·25 [2]	1·083	0·038107	11·1	14·443	0·2947	+ 0·6	
			0·015351	4·48	31·515	0·656	+ 0·5	+ 0·3
			0·0055298	1·61	59·619	1·245	+ 0·5	— 1·1
	173·13	1·150	0·0060633	1·82	65·790	1·371	— 0·4	— 2·1
			0·0042946	1·29	78·948	1·644	— 0·9	— 4·8
	223·13	1·480	0·013904	4·18	52·632	1·097	— 1·2	— 1·6
			0·0062808	1·884	105·26	2·195	— 1·7	— 3·8
	273·13	1·81	0·018153	5·440	52·632	1·097	— 1·0	— 1·2
			0·0087713	2·633	105·26	2·195	— 1·4	— 2·2
	373·13	2·478	0·012965	3·892	105·26	2·195	— 0·3	— 0·5
	673·13	4·465	0·047539	14·28	52·632	1·097	+ 0·3	
			0·024111	7·228	105·26	2·195	+ 0·6	

peratur vor. Oberhalb etwa 3 T_k werden jedoch die prozentischen Druckdifferenzen gegen die WOHLsche Gleichung nicht kleiner, wohl aber die gegen den idealen Gaszustand, so dass die WOHLsche Gleichung bei diesen hohen Temperaturen nicht mehr anwendbar ist.

Unterhalb T_k werden auch mit der neuen Gleichung, wie Tabelle 4d am Beispiel des gesättigten Dampfes von Ar zeigt, die beobachteten Drucke erheblich

[1]) K. ONNES und VAN URK (LANDOLT-BÖRNSTEIN). 1924. [2]) K. ONNES und CROMMELIN (LANDOLT-BÖRNSTEIN). 1910.

Tabelle 4c. **Methan**[1]. p in Atm. v in cm³/g. $T_k = 190·5°$. $p_k = 45·8$. v_k (berechnet mit $s = 3·75$) $= 6·1580$. [$s_{\text{beob}} = 3·458$.] $R = 5·1175$. $b = 1·420$. $aT_k = 1·6893 \cdot 10^6$. $cT_k^{5/3} = 2·1182 \cdot 10^8$.

T	ϑ	v	40	30	20	10
		φ	6·50	4·87	3·25	1·623
273·1	1·432	p_{beob}	32·297	42·003	60·129	107·95
		π_{beob}	0·705	0·916	1·31	2·36
		Δp (%)	− 0·7	− 0·9	− 1·3	− 0·8
		$\Delta p'$ (%)	− 0·8	− 1·1	− 1·8	− 3·4
373·1	1·960	p_{beob}	46·474	61·510	91·240	181·84
		π_{beob}	1·014	1·34	1·99	3·96
		Δp (%)	− 0·6	− 0·7	− 0·7	+ 0·8
		$\Delta p'$ (%)	− 0·7	− 0·9	− 1·2	− 0·9
473·1	2·481	p_{beob}	60·486	80·752	121·81	254·27
		π_{beob}	1·32	1·76	2·66	5·56
		Δp (%)	− 0·2	− 0·1	+ 0·2	+ 2·3
		$\Delta p'$ (%)	− 0·2	− 0·2	− 0·1	+ 1·0

Tabelle 4d. **Dampfdruckkurve von Argon**[2]. p in Atm. v in cm³/g. $R = 2·0572$. $b = 0·4308$. $aT_k = 1·2891 \cdot 10^5$. $cT_k^{5/3} = 4·1948 \cdot 10^6$.

T	111·97	122·44	133·00	137·69	141·66
v	26·861	14·739	7·9670	6·2523	5·1463
p_{beob}	7·43	13·63	22·823	28·264	33·440
Δp (%)	+ 3·40	+ 4·28	+ 1·18	+ 2·32	+ 3·42
$\Delta p'$ (%)	+ 3·51	+ 4·60	+ 1·60	+ 2·81	+ 3·91

grösser als die berechneten. Diese Diskrepanz ist auch durch Einführung einer anderen Temperaturabhängigkeit nicht allzu komplizierten Charakters im a-Glied nicht zu beheben, ohne die Übereinstimmung oberhalb T_k preiszugeben. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Hauptgleichung (Normalstoffen) unterhalb T_k sind [Spalte $\Delta p'$ (%)] nur wenig grösser als die zwischen Beobachtung und der speziellen Gleichung.

Die mit der speziellen Gleichung berechneten Differenzen Δp (%) sind vollständig durch den in Fig. 1 sichtbaren Unterschied zwischen den zweiten Virialkoeffizienten der permanenten Gase und Normalstoffe bestimmt; auch die feineren, innerhalb 1 bis 2% liegenden Differenzen oberhalb T_k lassen sich aus Fig. 1 ablesen, wenn man beachtet, dass ein über der Normalkurve liegender Wert von $\mathfrak{B}$ einem positiven Wert von Δp (%) (und umgekehrt) entspricht: danach muss in

[1]) Keyes und Burks, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1405. 1927. [2]) Drucke nach Crommelin. 1913 und Holst und Hamburger. 1915. Volumina nach Mathias, K. Onnes und Crommelin. 1912. (Landolt-Börnstein).

der Tat Δp (%) bei tiefen Temperaturen positiv sein, bei T_k nur noch schwach positiv, muss mit weiter steigender Temperatur klein bleiben, bald über T_k das Vorzeichen umkehren und bei den höchsten Temperaturen noch einmal positiv werden.

Darüber hinaus unterscheiden sich die permanenten Gase und Normalstoffe bei kleinen Volumina innerhalb des Geltungsbereichs der speziellen Gleichung — d. h. oberhalb T_k — entsprechend der Abwandlung der Temperaturfunktion des c-Gliedes darin, dass bei den permanenten Gasen in grösserer Entfernung vom idealen Gaszustand der Druck (bzw. das Volumen) stärker abnimmt (vgl. die Tabellen 4a bis 4c). Dieser Volumeffekt ist dem bei *He* auf der kritischen Isotherme gefundenen entgegengesetzt — ein Hinweis auf die besondere Natur des letzteren.

Eine Anpassung der A. Wohlschen Gleichung an H_2 und *He* ist angesichts der grossen Unterschiede zwischen den zweiten Virialkoeffizienten dieser Gase und der Normalstoffe wenig aussichtsreich. In der Tat ist schon zur Beschreibung des Gebiets über T_k eine Abänderung beider in Gleichung (7) vorkommenden Temperaturfunktionen notwendig. Auch hier gelingt es nicht, das Gebiet unterhalb T_k mit zu umfassen. Ein Vergleich der zweiten Virialkoeffizienten und der Isothermen von H_2 sowie der Druck-Volumbeziehungen des gesättigten Wasserstoffs mit den Verhältnissen bei Normalstoffen zeigt, dass auch hier keine Tendenz zu der bei *He* gefundenen besonders geringen Volumabnahme in weiterer Entfernung vom idealen Gaszustand zu bemerken ist[1]).

Einführung der Temperaturabhängigkeit von b.

(Genauere Werte der van der Waalsschen Grössen.)

Mit steigender Temperatur biegt die B-Kurve von *He* schliesslich zu kleineren Werten um. Dieser Effekt ist nur durch eine Abnahme von b mit steigender Temperatur zu erklären; es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass die Andeutung einer Umkehr der Kurve bei *Ne*, das Horizontalwerden bei H_2, sowie die Abflachung bei N_2 und *Ar* bei den höchsten Messtemperaturen einheitlich auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Nach der Theorie von Keesom würde sich die Abflachung bei H_2 damit erklären, dass die Orientierungskräfte mit steigender Temperatur gegen 0 konvergieren und schliesslich nur noch die viel kleineren Induktionskräfte übrigbleiben. Diese Deutung versagt bei *Ne*.

Fig. 1 lehrt, dass die Funktion $\varphi(T)$, die in Gleichung (5) die Temperaturabhängigkeit von b angibt, offenbar dem Theorem auch nicht mehr entfernt gehorcht. Das Horizontalwerden der $\mathfrak{B}$-Kurve beginnt bei *He* viel später als bei H_2 und *Ne*; auch eine Reduzierung

[1]) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn stud. phil. Michael Magat für seine Mithilfe bei Rechnungen mit der A. Wohlschen Zustandsgleichung herzlich danken.

mit einer höheren übereinstimmenden Temperatur als der kritischen, etwa der Inversionstemperatur, ändert hieran nichts. Im Falle des *He* ist die Unabhängigkeit dieses *b*-Effekts von den genannten Temperaturen einleuchtend, weil aus der Kurvenform abzulesen ist, dass der Temperatureinfluss auf das Kovolumen bei ihnen noch unmerklich ist.

Eine Darstellung der unreduzierten zweiten Virialkoeffizienten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur (siehe Fig. 2) erweckt vielmehr den Eindruck, dass die Temperaturabhängigkeit von *b* nicht

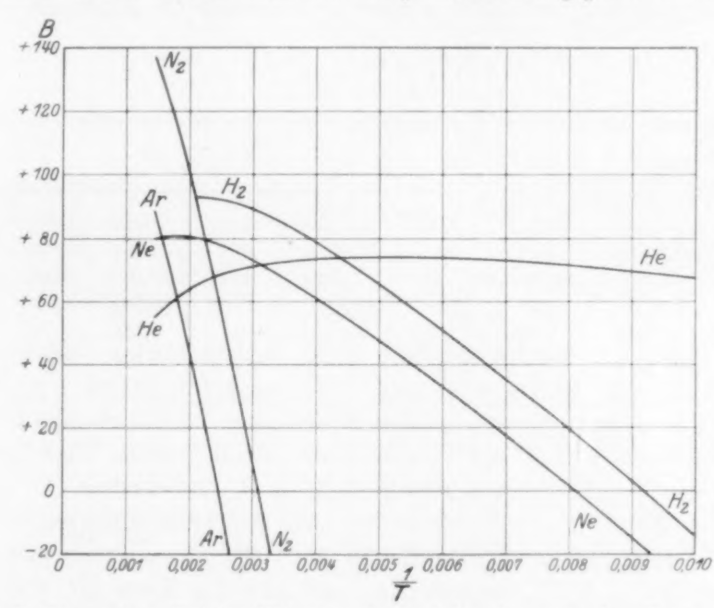


Fig. 2. Die zweiten Virialkoeffizienten als Funktion der reziproken Temperatur.

bei irgendwelchen gleichen reduzierten, sondern bei gleichen absoluten Temperaturen für verschiedene Stoffe von der gleichen Grössenordnung ist und bei den übrigen Stoffen nur weniger deutlich hervortritt, weil bei diesen im unreduzierten Massystem die VAN DER WAALSsche Grösse *a* viel grösser und folglich der Kurvenverlauf viel steiler ist als bei *He*.

Für *He* sind die Messungen von HOLBORN und OTTO bis 673°, die von NYHOFF und KEESOM nur bis 293° geführt. Wir betrachten bei hoher Temperatur eine mittlere Kurve als die wahrscheinlichste, die dem oben begründeten Verlauf bei tiefer Temperatur Rechnung trägt. Die Werte (H. und O.) nehmen oberhalb 320° mit steigender

Temperatur linear ab, die Leidener Werte auf dem kurzen Stück oberhalb 235° anscheinend gleichfalls. Da die Grösse a hier entsprechend der niedrigen kritischen Temperatur des He kaum noch ins Gewicht fällt, ist die Linearität auf die Form von $\varphi\,(T)$ zurückzuführen, so dass wir setzen

$$b = b_0 - \beta T;\quad \varphi(T) = 1 - \frac{\beta}{b_0}\,T. \tag{8a}$$

Übertragen wir diese Form von $\varphi\,(T)$ auch auf die übrigen permanenten Gase und schreiben weiter in Gleichung (5) allgemein

$$f(T) = 1 - \frac{\alpha}{T^2 \cdot a}, \tag{8b}$$

so folgt für die zweiten Virialkoeffizienten der permanenten Gase die Gleichung

$$B = b_0 - \beta T - \frac{a}{RT} - \frac{\alpha}{RT^3} \tag{9a}$$

bzw. reduziert

$$\mathfrak{B} = \frac{b_0}{v_k} - \frac{\beta T_k \cdot \vartheta}{v_k} - \frac{a}{R v_k T_k \cdot \vartheta} - \frac{\alpha}{R v_k T_k^3 \cdot \vartheta^3}, \tag{9b}$$

die formal mit den physikalisch nicht interpretierten Gleichungen übereinstimmt, die Holborn und Otto angegeben haben — und auf die wir noch zurückkommen. Die Konstanten der Gleichung (9a) bei den Einzelgasen sind aus Tabelle 5, die damit erzielte Übereinstimmung aus den Tabellen 2, Spalte $B_{\text{beob}} - B_{\text{ber}}$ zu ersehen.

Für He stellt die Gleichung die nach den vorangegangenen Ausführungen wahrscheinlichste Kurve dar. Bei H_2 passt sie sich den Werten (H. und O.) vorzüglich an und gibt die Werte (N. und K.), die, wie erwähnt, mit den ersteren nicht streng vereinbar sind, der allgemeinen Lage nach richtig wieder. Bei Ne und Ar besteht zwischen den korrigierten Messdaten und den berechneten Werten gute Übereinstimmung. Bei N_2 fällt die Messkurve von der zweittiefsten zur tiefsten Messtemperatur überraschend steil ab. Die Gleichung trägt diesen beiden Werten gleichmässig Rechnung, ohne die Krümmung der Kurve voll mitzumachen. Für O_2 hat wegen des schmalen Messbereichs die Aufstellung einer Gleichung keinen Wert. Über $\mathfrak{B}_{\text{ber}}$ bei CO_2 siehe später.

Zwischen den Konstanten der Gleichung (9) bestehen nun, wie Tabelle 6 zeigt, bedeutsame Regelmässigkeiten: Der Temperaturkoeffizient von b, bezogen auf b_0 $\left(\text{Spalte } \frac{\beta}{b_0}\right)$ ist, wie vermutet, bei allen per-

Tabelle 5. Die Konstanten der Gleichungen (9) und (21). Einheiten 1 m Hg. Molvolumen bei 0° C und 1 m Hg.

	$b_0 \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^5$	$\frac{a}{R} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha}{R} \cdot 10^5$
He	98·5	0·060	2510	$0·013 \cdot 10^6$
H_2	168·7	0·083	17280	$1·61 \cdot 10^6$
Ne	139·2	0·053	16200	$2·39 \cdot 10^6$
N_2	393·4	0·131	112900	$145 \cdot 10^6$
Ar	318·5	0·091	114000	$110 \cdot 10^6$
CO_2[1]	399·2	0·080	246400	$39080 \cdot 10^6$[2]

Tabelle 6.

	$\frac{b_0}{v_k}$	$\frac{\beta}{b_0} \cdot 10^4$	$\frac{\beta}{v_k} \cdot 10^4$	$\frac{\beta \cdot T_k}{v_k}$	$\frac{a}{R v_k T_k}$	$\frac{\alpha}{a}$	$\frac{\alpha}{R v_k T_k^3}$	$d_0 \cdot 10^8$ (cm)
He[4]	0·333	6·09	2·03	0·00106	1·632	5·18	0·314	2·36
H_2[4]	0·507	4·92	2·49	0·00827	1·560	93·3	0·1324	2·84
Ne[4]	0·656	3·80	2·50	0·0111	1·717	147·4	0·1291	2·66
N_2	0·814	3·33	2·71	0·0342	1·851	1284	0·1498	3·75
Ar	0·794	2·86	2·27	0·0342	1·882	965	0·0800	3·50
CO_2[1]	0·740	2·00	1·48	0·0450	1·500	158600[2]	0·550[3]	3·77

Holborn und Otto

	$\frac{b_0}{v_k}$	$\frac{\beta}{v_k} \cdot 10^4$	$\frac{a}{R v_k T_k}$	$\frac{\alpha}{R v_k T_k^3}$
He	0·2868	1·19	0·993	5·150
H_2	0·5005	2·445	1·535	0·1839
Ne	0·5380	0·942	1·351	0·6000
N_2	0·7395	1·937	1·714	0·2506
Ar	0·6255	0·598	1·606	0·2501

manenten Gasen im unreduzierten Massystem von der gleichen Grössenordnung und fällt in umgekehrter Reihenfolge der kritischen Temperaturen regelmässig von He bis Ar auf den 2·1ten Teil; bezogen auf v_k schwankt er unregelmässig im Verhältnis 1:1·3, im reduzierten Masssystem $\left(\frac{\beta T_k}{v_k}\right)$ dagegen ändert er sich von He zu Ar um das 32fache.

[1]) Gleichung (21). [2]) $T^{-3·27}$ anstatt T^{-3} im a-Glied. [3]) $\frac{\alpha}{R v_k T_k^{3·27}}$!
[4]) Vgl. auch Tabelle 9!

Der Koeffizient des temperaturunabhängigen Anteils der VAN DER WAALSschen Anziehung $\left(\frac{a}{R v_k T_k}\right)$ ist dagegen, wie zu erwarten, im reduzierten Massystem bei all diesen Stoffen von ähnlicher Grösse; er schwankt zwischen 1·56 und 1·88, also im Verhältnis 1:1·2. Nach der VAN DER WAALSschen Gleichung (und nach der A. WOHLschen Gleichung bei der kritischen Temperatur) müsste der Koeffizient den in dieses Intervall fallenden Wert 1·6 haben. Die Koeffizienten a des temperaturabhängigen Anteils der Anziehung verhalten sich, bezogen auf a, bei He und N_2 wie 1:250, sind dagegen im reduzierten Massystem $\left(\frac{a}{R v_k T_k^3}\right)$ von gleicher Grössenordnung.

Die ersten und dritten Glieder der Gleichung (9) sind zur Darstellung von B physikalisch und mathematisch unerlässlich, letzteres, weil die B-Kurven nahezu linear von $\frac{1}{T}$ abhängen. Die zweiten und vierten Glieder spielen im allgemeinen nur die Rolle von Korrektionsgrössen (nur bei den höchsten Temperaturen wird Glied 2, nur bei den tiefsten He-Temperaturen Glied 4 bedeutender). In gewissen Grenzen ist natürlich eine Darstellung der Messwerte auch mit anderen Funktionen für die Glieder 2 und 4 und anderen Zahlenwerten möglich, doch beweisen die einfachen und sinnvollen Beziehungen zwischen den Konstanten, dass die hier vorgenommene Aufteilung der Werte der zweiten Virialkoeffizienten dem Einfluss der einzelnen physikalischen Faktoren mit einer für das Folgende ausreichenden Genauigkeit entspricht.

Demnach stellt das konstante Glied b_0 tatsächlich das Vierfache des gaskinetischen Molekularvolumens beim absoluten Nullpunkt dar. Die besten b-Werte, die man nach JEANS[1]) aus dem Verhalten im Gaszustand unter Annahme einer Konstanz von a und b berechnet hat, sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

	b (JEANS)		b (Gl. 9a, Tab. 5)
He	0·000569	400°	0·000581
H_2	0·00126	200°	0·001294
N_2	0·00335	150°	0·003380

Naturgemäss sind diese b-Werte kleiner als die hier gefundenen b_0-Werte, beide Grössen sind jedoch miteinander vergleichbar, da auch

[1]) JEANS, Dynamische Theorie der Gase. S. 180. 1926.

nach den hier gegebenen Gleichungen die Grösse a nur wenig temperaturabhängig ist. Die beiden letzten Spalten zeigen, dass die von JEANS angegebenen b-Werte nach Gleichung (9a) innerhalb des durchgemessenen Temperaturgebiets erreicht werden, so dass die Übereinstimmung als ausreichend anzusehen ist. Die reduzierten b_0-Werte $\left(\frac{b_0}{v_k}\right)$ steigen von *He*, wo $\frac{b_0}{v_k}$ gleich dem aus der einfachen VAN DER WAALSschen Gleichung folgenden Wert 0·333 ist, regelmässig bis zu 0·814 bei N_2, um bei *Ar* wieder ein wenig abzusinken. Die aus $\frac{b_0}{4}$ berechneten gaskinetischen Moleküldurchmesser beim absoluten Nullpunkt sind in der letzten Spalte der Tabelle 6 angegeben. Im übrigen sei bezüglich b_0 auf weiter unten verwiesen.

Die empirischen Gleichungen, die HOLBORN und OTTO aufgestellt haben, weichen in ihren Zahlwerten von den hier benutzten wie erwähnt ab. Das liegt einmal daran, dass bei *He* hier die Leidener Werte mitberücksichtigt wurden und bei *Ne* und *Ar* einige Messwerte korrigiert wurden — daher sind bei diesen drei Stoffen die Unterschiede auch am grössten. Hinzu kommt, dass HOLBORN und OTTO wohl als einzige Aufgabe ihrer Gleichungen die analytische Darstellung der Messpunkte betrachteten, und diese Aufgabe auch mit etwas anderen Konstanten erfüllbar war. Die letzten Spalten der Tabelle 6 zeigen, dass der Gang aller drei Konstanten β, a und α nach HOLBORN und OTTO physikalisch unwahrscheinlich ist. Insbesondere müssten nach der Spalte der reduzierten α-Werte gerade die Edelgase *He* und *Ne* eine besonders starke Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes besitzen!

Zur kinetischen Theorie. II.

Nach der hier entwickelten Auffassung sind die bisherigen Versuche, die kinetischen Theorien der VAN DER WAALSschen Kräfte an der Erfahrung zu prüfen, mit Ausnahme der Rechnung von ZWICKY[1]) über *He* nicht stichhaltig, da bei ihnen der Einfluss der Temperatur auf die VAN DER WAALSschen Grössen, der bei den zur Prüfung herangezogenen Temperaturen wesentlich in einer Änderung von b besteht, durch die Temperaturabhängigkeit von a beschrieben wurde. Doch kann man nunmehr die theoretische Anziehungsfunktion zahlenmässig mit den Anziehungsgliedern der Gleichung (9) vergleichen. (Allerdings würde die Einführung eines temperaturabhängigen b die theoretische Anziehungsfunktion ein wenig verändern.)

1) ZWICKY, Physikal. Ztschr. **22**, 449. 1921.

Die theoretischen Gleichungen von KEESOM und ZWICKY haben die Form

$$B = b\left[1 - F\left(\frac{1}{t}\right)\right], \tag{10}$$

wo $t = \frac{T}{T_J}$ (T_J = Inversionstemperatur) und b = const ist. $b \cdot F\left(\frac{1}{t}\right)$ ist das Anziehungsglied im Sinne der VAN DER WAALSschen Gleichung und entspricht dem gesamten Anziehungsglied $\frac{a}{RT} + \frac{\alpha}{RT^3}$ in Gleichung (9). Die Tabellen 7 zeigen für H_2, N_2 und Ar diese beiden Funktionen, dort A_{theor} und $A_{(Gl. 9)}$ genannt, bei übereinstimmenden Temperaturen. $F\left(\frac{1}{t}\right)$ ist den Arbeiten obiger Autoren entnommen, und zwar wurden bei H_2 und N_2 die von KEESOM für Quadrupole unter Berücksichtigung von Orientierung und Induktion berechneten Zahlen benutzt — nur bei $t = 0{\cdot}5$ gibt KEESOM einzig den aus der reinen Orientierungstheorie folgenden Wert an —; bei Ar waren nach ZWICKY die aus der Annahme einer Quadrupolstruktur und reiner Induktion sich ergebenden Zahlen heranzuziehen. Der Faktor b von $F\left(\frac{1}{t}\right)$ ist bei H_2 und N_2 gleich b_0 (Tabelle 5), bei Ar willkürlich kleiner gesetzt, um die beiden Ausdrücke für A einander anzugleichen. T_J stammt aus Tabelle 1. Durch Multiplikation der A-Werte mit t erhält man die ebenfalls in den Tabellen 7 angegebenen VAN DER WAALSschen Anziehungskonstanten a_{theor} und $a_{(Gl. 9)}$ selbst, versehen mit dem hier unwesentlichen Faktor $\frac{1}{RT_J} \cdot a_{(Gl. 9)}$ ist also gleich $\frac{a}{RT_J} + \frac{\alpha}{RT_J T^2}$. Die Tabellen 7 sind auf den in den Tabellen 2 dargestellten Temperaturbereich beschränkt worden.

Die Unterschiede zwischen den aus der kinetischen Theorie und aus Gleichung (9) folgenden Werten sind durchwegs sehr erheblich, vor allem in dem Sinne, dass nach der kinetischen Theorie die a-Werte mit steigender Temperatur stark abnehmen — im dargestellten Gebiet bei H_2 im Verhältnis $3{\cdot}2:1$, bei N_2 wie $1{\cdot}6:1$, bei Ar wie $1{\cdot}4:1$ — während sie zufolge Gleichung (9) innerhalb weniger Prozente konstant bleiben. Bei Ar wird die Übereinstimmung noch schlechter, wenn man die von ZWICKY für den Fall einer Oktupolstruktur berechneten Zahlen heranzieht.

[1]) Berechnet nach der „reinen Orientierungstheorie".

Tabelle 7a. (Keesom.)

	t	2·00	1·50	1·00	0·75	0·60	0·50
H_2	A_{theor}	14·5	28·8	58·2	96·8	141·8	186·5
$T_J = 206°$	$A_{\text{Gl. 9}}$	42·0	56·0	84·0	112·3	140·6	169·1
	a_{theor}	29·0	43·2	58·2	72·6	85·1	93·3
	$a_{\text{Gl. 9}}$	84·0	84·0	84·0	84·2	84·4	84·6
N_2	A_{theor}	—	—	136	226	330	435
$T_J = 578°$	$A_{\text{Gl. 9}}$	—	—	196	262	329	396
	a_{theor}	—	—	136	168·5	198	218
	$a_{\text{Gl. 9}}$	—	—	196	196·5	197	198

Tabelle 7b. Argon (Zwicky). $b = 257$ [b_0 nach Tabelle (5) $= 318·5$]. $T_J = 718°$.

t	0·366	0·341	0·268	0·232
A_{theor}	440	492	738	983
$A_{\text{Gl. 9}}$	440	475	608	710
a_{theor}	161	167	198	228
$a_{\text{Gl. 9}}$	161	162	163	165

Bei *He* hat Zwicky die Temperaturabhängigkeit von b berücksichtigt. Hier ist nach Herzfeld[1]) die Übereinstimmung nur mässig: die Grösse b_0, die konstant sein soll, schwankt zwischen 56·5° und 673·1° von 0·00167 (bei 90·3°) bis 0·00195 (bei 473·1°). Die Temperaturabhängigkeit sowohl von b als von a ist nach Zwicky viel grösser als nach Gleichung (9). Nach Zwicky berechnet sich aus $\frac{b_T}{b_0}$ das Verhältnis der Atomdurchmesser bei 293° und 0° abs. zu 0·81, nach Gleichung (9) zu 0·936; die Zunahme von a beträgt nach Zwicky im Messbereich mehrere 100%, nach Gleichung (9) noch nicht 1%. Folglich muss die Formel von Zwicky bei tiefen Temperaturen viel grössere Absolutwerte der zweiten Virialkoeffizienten geben, als beobachtet sind. Die genannten Zwickyschen Werte von b_0 sind unwahrscheinlich hoch; Tabelle 5 gibt 0·000985 an, b nach Jeans (siehe oben) ist 0·00057.

So kommen wir zu dem Schluss, dass nicht nur die Orientierungshypothese, gegen die bereits „korrespondenzmässige" Einwände bestanden, sondern auch die Induktionstheorie in ihrer jetzigen Form

[1]) Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme. S. 178ff. 1925.

ungeeignet für eine quantitative Deutung der VAN DER WAALSschen Kräfte ist. Ob die quantenmechanischen Molekülmodelle mit ihrer zum Teil kugelsymmetrischen und vor allem räumlich unbegrenzten Ladungsverteilung eine bessere Grundlage für eine Theorie der VAN DER WAALSschen Kräfte bilden als die klassischen Mehrfachpolmodelle, ist eine offene Frage. Für die Differenzierung im Verhalten der Stoffe gegen Druck und Temperatur, also für die Abweichungen vom Theorem, ist nach dem Vorstehenden jedenfalls nicht in erster Linie die Kernzahl (Zahl der Atome im Molekül), sondern die Elektronenzahl — bzw. das ihr etwa proportionale Molekulargewicht — und die Elektronenanordnung massgebend, so dass die Stoffe mit Zweierschale (H_2 und He) sich von den Gasen mit Achterschale (den übrigen Edelgasen) absondern, die ihrerseits zusammen mit den leichten mehratomigen Molekülen, die Elektronenschalen von der gleichen extremen Stabilität besitzen (N_2, O_2, NO, CO, CH_4), eine gemeinsame Klasse bilden und sich wiederum von den lockereren Elektronengebäuden abheben, die die Klasse der Normalstoffe kennzeichnen und noch stärkerer VAN DER WAALSscher Kraftwirkungen fähig sind.

Zum Kraftgesetz.

Wenn die Abhängigkeit von b im Gegensatz zu der von a dem Theorem nicht entsprechen soll, so muss die übliche Darstellung der potentiellen Energie zweier Moleküle im Abstand r durch die Gleichung

$$P = \frac{-A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \qquad (11)$$

in der das erste Glied das Potential der anziehenden, das zweite Glied das der abstossenden Kräfte darstellt, n und m konstant sind und $n > m$ ist, verworfen werden. Denn dieses Gesetz gestattet auf keine Weise, das Theorem der übereinstimmenden Zustände auf grössere Entfernung als den Abstand r_0, bei dem die potentielle Energie ein Minimum ist, zu beschränken und es für die Kompression des Moleküls ($r < r_0$) für ungültig zu erklären. (Nur wenn n viel grösser als m ist, wird das Gebiet diesseits r_0 von dem jenseits r_0 unabhängig, im gleichen Grade wird aber das System im Abstand r_0 inkompressibel.) Es dürfen daher die diesseits und jenseits von r_0 wirksamen Kräfte über diese Grenze nur viel weniger hinübergreifen, als Gleichung (11) verlangt, und das Schaubild des Potentialverlaufs wird sich dem anderen Extrem, der Darstellung aus zwei unabhängigen, bei r_0 zusammen-

stossenden Ästen, nähern müssen. Damit ist auch die Rechnung von ZWICKY über die Temperaturabhängigkeit des Kovolumens von *He*, die auf Gleichung (11) basiert, in Frage gestellt[1]).

Das Kovolumen beim absoluten Nullpunkt.

Für Normalstoffe lassen sich die wahren Grössen von a und b aus der Kurve der zweiten Virialkoeffizienten ohne weiteres nicht ermitteln, da diese bei zu tiefer Temperatur abbricht, und die stärkere Temperaturabhängigkeit von a die Festlegung der Konstanten erschwert. (Die Werte von a und b in der A. WOHLschen Gleichung 6c sind, wie schon in Abh. I vermutet, nicht die „wahren".) Dagegen kann wenigstens ein oberer Grenzwert von b_0 aus der Grösse des Flüssigkeitsvolumens v_0 beim absoluten Nullpunkt bestimmt werden, das seinerseits durch Extrapolation der CAILLETET-MATHIASschen Linie gefunden wird. Im Mittel gilt für Normalstoffe $\frac{v_0}{v_k} = 0{\cdot}25$ (das ist der Wert, der aus empirischen Gründen in den Zustandsgleichungen von BERTHELOT und A. WOHL als $\frac{b}{v_k}$ auftritt). Andererseits stellt $\frac{b_0}{4}$ das wahre Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt dar. Bei Annahme dichtester Kugelpackung ist bekanntlich das Substanzvolumen gleich dem 1·35fachen des wahren Molekularvolumens, so dass gilt $\frac{v_0}{\frac{b_0}{4}} = 1{\cdot}35$. Folglich ist $\frac{b_0}{v_k} = 0{\cdot}740$ oder, bei weniger dichter Packung, kleiner als 0·740.

In Tabelle 8 sind auch für die permanenten Gase die durch Extrapolation der CAILLETET-MATHIASschen Linie erhaltenen Werte des Flüssigkeitsvolumens beim absoluten Nullpunkt und deren Packungsdichten $\left(\frac{v_0}{\frac{b_0}{4}}\right)$ angegeben. Letztere ist bei *He* fünfmal lockerer, als die dichteste Kugelpackung — bei Berücksichtigung der Dichteabnahme von flüssigem *He* unterhalb 2·3° wird das Verhältnis noch grösser. Beim Übergang zu N_2 wird die Packung kontinuierlich dichter, während *Ar* wieder ein wenig aus der Reihe fällt. Für N_2 und *Ar* ist die

[1]) Natürlich bleibt eine gewisse Eignung der Gleichung (11) für den Kristallverband davon unberührt.

dichteste Kugelpackung nahezu verifiziert, a fortiori ist sie für Normalstoffe anzunehmen, so dass der Wert 0·740 für das reduzierte Kovolumen der letzteren etwa der richtige sein wird.

Tabelle 8.

	v_0	$\frac{v_0}{\frac{b_0}{4}}$	$\frac{v_k}{v_0}$	$\frac{v_{k\,\text{beob}}}{\frac{b_0}{4}}$
He	0·001136	6·07	2·26	13·7
H_2	0·001018	3·18	2·85	9·06
Ne	0·0005616	2·12	3·32	7·04
N_2	0·001120	1·50	3·59	5·39
Ar	0·000961	1·59	3·47	5·52
Normalstoffe	—	1·35	4·0	5·40

Das Flüssigkeitsvolumen beim absoluten Nullpunkt ist in der Spalte $\frac{v_{k\,\text{beob}}}{v_0}$ in Beziehung zum beobachteten kritischen Volumen gesetzt, das hier sinngemäss an Stelle des kritischen Normalvolumens tritt. $v_{k\,\text{beob}}$ übersteigt danach v_0 bei Normalstoffen um das Vierfache, bei Stoffen mit kleinerer kritischer Temperatur um einen geringeren Betrag, bei *He* um nur etwa das Doppelte. Die nächste Spalte der Tabelle 8 zeigt, dass $v_{k\,\text{beob}}$ bei N_2, *Ar* und Normalstoffen um praktisch den gleichen Faktor grösser ist, als das wahre Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt, und dass dieser Faktor über *Ne* und H_2 zu *He* bis zum 2·4fachen des ersteren Betrags — also weniger stark als $\frac{v_0}{\frac{b_0}{4}}$ — zunimmt.

Nullpunktsenergie.

Der starke Gang der in Tabelle 8 aufgeführten Grössen ist weder durch einen Gestaltsunterschied noch durch einen Unterschied der van der Waalsschen Anziehung an sich, sondern nur durch die Existenz einer Nullpunktsenergie zu erklären; und zwar muss diese nach Tabelle 8 einen um so grösseren Teil der potentiellen Energie im absoluten Nullpunkt, des Energieinhalts im kritischen Punkt (ausschliesslich intramolekularer Energie) oder einer anderen mit den van der Waalsschen Grössen verknüpften korrespondierenden Energiegrösse ausmachen, je tiefer die kritische Temperatur des betreffenden Stoffes liegt. Denn je mehr das der Fall ist, um so weiter sind nach Tabelle 8 die Flüssigkeitsmoleküle beim absoluten Nullpunkt durch

die Nullpunktsenergie auseinandergetrieben und um so weniger gross ist daher der Unterschied zwischen dem Nullpunktsvolumen und dem kritischen. Bei den drei tiefstsiedenden Stoffen ist auch in der Packungsdichte des kritischen Volumens ein gewisser Einfluss der Nullpunktsenergie zu bemerken, bei den Stoffen mit höherer kritischer Temperatur jedoch nicht mehr.

Entfernt man sich vom absoluten Nullpunkt, so nimmt der von der Nullpunktsenergie herrührende Energieüberschuss über den klassischen Wert des Energieinhalts in dem Masse ab, wie der Körper aus dem Quantengebiet in den Zustand klassischer Energieverteilung übergeht. Ob der kritische Punkt bei den tiefstsiedenden Stoffen noch im Entartungsgebiet liegt und überschüssige Nullpunktsenergie besitzt, ist trotz des abnormen kritischen Volumens fraglich: Der Gang der s-Werte von den Normalstoffen ($s = 3{\cdot}75$) bis zu diesen ($s = 3{\cdot}27$) wäre zwar auf diese Weise zu deuten, da bei Abwesenheit sonstiger Ursachen für diese Divergenz nach dem Virialtheorem gelten müssten:

$$p_k v_k = \frac{R T_k}{s} = \frac{R T_k + \frac{2}{3}\varepsilon_k}{3{\cdot}75} \tag{12a}$$

$$\varepsilon_k = \frac{3}{2} R T_k \frac{(3{\cdot}75 - s)}{s}, \tag{12b}$$

wenn ε_k der Überschuss der Energie im kritischen Punkt über den klassischen Normalwert ist. Doch müsste nach dieser Gleichung schon die Ar-Gruppe ($s = 3{\cdot}43$) im kritischen Punkt Nullpunktsenergie besitzen, was der normalen Packungsdichte des kritischen Volumens widerspricht. Betrachtet man die Nullpunktsenergie wenigstens als die allein massgebende Ursache für den Unterschied zwischen der Ar-Gruppe und den tiefer siedenden Stoffen, so folgt entspr. Gleichung (12b) bei letzteren im kritischen Punkt ein Energieüberschuss von 4·9% über die klassische Translationsenergie — ein recht geringer und dazu unsicherer Betrag[1]).

Idealisierte kritische Daten.

Trotz der grossen Divergenzen in der „Packung" des kritischen Volumens ist somit hinsichtlich der energetischen Verhältnisse im kritischen Punkt und der Beziehung der kritischen Daten zueinander

[1]) Es sei darauf hingewiesen, dass Bennewitz und Simon (Z. Physik **16**, 183. 1923) die bei den permanenten Gasen auftretenden Abweichungen von der Trouton-schen Regel durch die Existenz von Nullpunktsenergie gedeutet haben.

das Theorem der übereinstimmenden Zustände wieder einigermassen gewahrt. Das heisst aber, dass die Vergrösserung von v_k bei den tiefstsiedenden Stoffen durch einen ähnlich starken Einfluss der Nullpunktsenergie auf die Grösse der beiden anderen kritischen Daten kompensiert ist. Nun verschwindet bei hoher Temperatur oder bei abnehmender Dichte der Einfluss der Nullpunktsenergie auf den Zustand der Stoffe. Diese klassischen Zustandsgebiete sind dann aber den beobachteten kritischen Daten nicht mehr adäquat; um die dort bestehende Übereinstimmung zwischen verschiedenen Stoffen zu prüfen, sind die Zustandsvariabeln mit korrigierten, „klassischen", kritischen Daten v'_k, p'_k und T'_k zu reduzieren, die sich etwa folgendermassen berechnen lassen: Wir setzen wie bei Normalstoffen $\frac{b_0}{v'_k} = 0{\cdot}740$ und $s = 3{\cdot}75$ an; dann kann aus den b_0-Werten der Tabelle (5) v'_k berechnet werden. T'_k bestimmen wir so, dass bei einer reduzierten Temperatur $\left(\frac{T}{T'_k}\right)$ die mit dem neuen v'_k-Wert reduzierten zweiten Virialkoeffizienten von He, H_2 und Ne mit dem betreffenden $\mathfrak{B}$-Wert einer hinsichtlich der kritischen Daten klassischen Substanz — wir wählen als ähnlichsten Stoff Ar — identisch werden. Dann ist p'_k festgelegt durch die Gleichung

$$p'_k = \frac{R\,T'_k}{3{\cdot}75\,v'_k}.$$

Somit ist einzig die kritische Temperatur durch freies Probieren ermittelt worden. Ob der Einfluss der Nullpunktsenergie auf die kritischen Daten auf diese Weise einigermassen richtig dargestellt wird — ob mit anderen Worten die sonstigen möglichen Ursachen für die Sonderstellung der drei tiefstsiedenden Stoffe im reduzierten Masssystem in der Tat gegenüber der Nullpunktsenergie vernachlässigt werden dürfen — entscheidet sich an der so erzielten Übereinstimmung der $\mathfrak{B}$-Kurven bei anderen Temperaturen. Tabelle 9 zeigt, dass die „klassischen" Werte für T_k und p_k bei He weit höher als die beobachteten, bei Ne nur wenig über diesen liegen. Sie enthält ferner die auf das neue Massystem umgerechneten Konstanten der Gleichung (9b) für $\mathfrak{B}$, die nunmehr untereinander und mit den alten für die Ar-Gruppe geltenden Konstanten in Tabelle 6 sehr nahe übereinstimmen, auch hinsichtlich des reduzierten α-Werts, der bei He in Tabelle 6 etwas hoch lag (das für β charakteristische Verhältnis $\frac{\beta}{b_0}$ hat seinen Wert beibehalten). Tabelle 10 stellt die „klassisch" reduzierten zweiten

Tabelle 9.

	T_k		p_k		v_k	
	klass. (T'_k)	beob.	klass. (p'_k)	beob.	klass. (v'_k)	beob.
He	10·20	5·20	9·85	2·26	0·001011	0·002247
H_2	41·17	33·20	23·06	12·80	0·001741	0·002531
Ne	47·35	44·38	32·3	26·86	0·001430	0·001613

	$\frac{b_0}{v'_k}$	$\frac{\beta \cdot T'_k}{v'_k}$	$\frac{a}{R v'_k T'_k}$	$\frac{a}{R v'_k (T'_k)^3}$ [1]
He	0·740	0·00461	1·849	0·0923
H_2	0·740	0·01498	1·837	0·1013
Ne	0·740	0·01335	1·814	0·1201

Tabelle 10. Die zweiten Virialkoeffizienten von *He*, H_2 und *Ne*, reduziert mit den „klassischen“ kritischen Daten.

ϑ	65·8	19·9	11·5	6·38	4·46	2·01	1·695	1·48
He	+ 0·409	+ 0·555	+ 0·526	+ 0·421	+ 0·304	— 0·200	— 0·380	— 0·544
H_2	—	—	+ 0·408	+ 0·356	+ 0·260	— 0·216	— 0·389	— 0·553
Ne	—	—	+ 0·429	+ 0·371	+ 0·273	— 0·204	— 0·378	— 0·542
Ar	—	—	—	—	+ 0·217	— 0·220	— 0·390	— 0·553

ϑ	1·39	1·15	1·00	0·715	0·556	0·415	0·366	0·254
He	— 0·637	— 0·937	— 1·210	— 2·107	— 3·13	— 5·01	— 7·22	— 12·2
H_2	— 0·643	— 0·944	— 1·213	— 2·123	— 3·16*	— 5·12*	— 7·42*	— 12·7*
Ne	— 0·631	— 0·936*	— 1·207*	— 2·140*	— 3·23*	— 5·33*	— 7·86*	— 13·8*
Ar	— 0·641	— 0·937	— 1·202*	— 2·088*	— 3·08*	— 4·88*	— 6·95*	— 11·5*

Virialkoeffizienten den mit der alten Gleichung (9b) berechneten $\mathfrak{B}$-Werten von *Ar* gegenüber. Die angekreuzten Werte liegen ausserhalb des Messbereichs für das betreffende Gas. Die Übereinstimmung ist im ganzen Gebiet vorzüglich bis auf die höchsten Temperaturen, wo von unserem Standpunkt eine Übereinstimmung auch gar nicht möglich ist, weil die Temperaturabhängigkeit von b massgebend wird, die bei verschiedenen Stoffen nicht bei gleichen reduzierten, sondern bei gleichen absoluten Temperaturen kommensurabel ist. Dagegen zeigt Fig. 1, dass, wenn man mit den beobachteten kritischen Daten reduziert, die *He*-Kurve gänzlich abseits liegt und auch H_2 und *Ar* stark divergieren. Bei *Ne* ist allerdings lediglich festzustellen, dass

[1]) Vgl. Tabelle 6

die bereits im alten Massystem vorhandene Korrespondenz mit *Ar* im neuen erhalten geblieben ist.

Der früher bemerkte spezifische Volumeffekt beim *He*, darin bestehend, dass im Gegensatz zu den übrigen permanenten Gasen bei der kritischen Temperatur die grossen Volumina hinter den Volumina der Normalstoffe bei gleichem reduzierten Druck zurückbleiben, das kritische Volumen dagegen das normale übersteigt, erklärt sich nun durch eine von der Nullpunktsenergie bewirkte Verschiebung der adäquaten Reduktionsmassstäbe längs der Isotherme. Da auf der kritischen Isotherme bis herab zum kritischen Volumen die Energieinhalte sehr nahe die klassischen sind, wirkt die Nullpunktsenergie hier wesentlich indirekt durch die besonders lockere Packung des kritischen Volumens: Nach der kinetischen Theorie ist für *b* nur in verdünntem Zustand das Vierfache des Molekularvolumens anzusetzen, bei kleineren Volumina ein um so kleineres Vielfaches, je dichter die Packung des betreffenden Volumens ist. Der *b*-Wert nimmt also zwischen grossen Volumina und dem kritischen bei *He* weniger ab als bei Normalstoffen, was nach der van der Waalsschen Gleichung auf eine Verschiebung des Verhältnisses der korrespondierenden Volumina mit abnehmendem Volumen zugunsten von *He* herauskommt. Die Beeinflussung der Grösse *a* durch die Packung ist fraglich. Im wirklichen Entartungsgebiet wird die Grösse *a*, sofern sie temperaturabhängig ist, durch die Nullpunktsenergie scheinbar verkleinert, da ihr Betrag nicht durch die gemessene Temperatur, sondern durch einen der höheren Translationsenergie entsprechenden Temperaturwert bestimmt ist.

Ursache des Hervortretens der Nullpunktsenergie bei den tiefstsiedenden Stoffen.

Zur qualitativen Erklärung für den besonders hohen Wert des Verhältnisses der Nullpunktsenergie zu den van der Waalsschen Energiegrössen bei den tiefstsiedenden Stoffen ist davon auszugehen, dass die Nullpunktsenergie proprotional der Frequenz ist, mit der die Moleküle im mittleren Abstand gegeneinander schwingen. Dass im Falle einer Flüssigkeit diese Schwingungen nur wenig definiert sind, ist für das Qualitative nicht wesentlich.

Im Falle eines Einsteinschen Körpers mit harmonischen Schwingungen einer einzigen Frequenz wäre die Nullpunktsenergie von 1 Mol

$$\varepsilon_0 = 3\,R\left[T - \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\right]_{(T=\infty)} = \frac{3}{2}\,Nh\nu \qquad (13)$$

(N = AVOGADROsche Zahl). Für die Frequenz ν folgt aus der Gleichung der harmonischen Schwingung

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{-f}{\varDelta r \cdot M}}, \tag{14}$$

wenn M die Masse eines Moleküls und f die Kraft in der Entfernung $\varDelta r$ von der Lage des Minimums der potentiellen Energie (also $\frac{-f}{\varDelta r}$ die Direktionskraft) ist. Folglich ist

$$\varepsilon_0 = \frac{3Nh}{4\pi}\sqrt{\frac{-f}{\varDelta r \cdot M}}. \tag{15}$$

Als hiermit zu vergleichende VAN DER WAALSsche Energiegrösse bietet sich die klassische potentielle Energie U_0 des Körpers im absoluten Nullpunkt, die gleich der aufzuwendenden Arbeit ist, um sämtliche Moleküle von sämtlichen ins Unendliche zu entfernen. So gilt

$$U_0 = \frac{1}{2} N \int_{r_0}^{\infty} \sum^{N} f\,dr\ ^{1)}, \tag{16}$$

wenn r_0 die Entfernung der nächsten Molekülmittelpunkte in der Ruhelage ist. Gleichung (15) und (16) geben

$$\frac{\varepsilon_0}{U_0} = \frac{3h}{2\pi} \frac{\sqrt{\frac{-f}{\varDelta r}}}{\sqrt{M}\int_{r_0}^{\infty}\sum^{N} f\,dr}.$$

Setzen wir formal [Gleichung (11)] die potentielle Energie zu

$$P = N\left[\frac{-A}{r^m} + \frac{B}{r^n}\right]^{2)} \tag{17a}$$

an, so folgt

$$U_0 = \frac{NA(n-m)}{r_0^m \cdot n}. \tag{17b}$$

Entwickeln wir den Ausdruck

$$\frac{dP}{N\,dr} = -f = \frac{mA}{r^{m+1}} - \frac{nB}{r^{n+1}} \tag{17c}$$

[1]) Vgl. GRÜNEISEN, Ann. Phys. (4) **39**, 257. 1912. [2]) Vgl. hierzu S. 103 Anm. 1.

für die nächste Umgebung von r_0 in eine Reihe und brechen mit dem ersten Glied ab, so haben wir

$$\frac{-f}{\Delta r} = \frac{m(n-m)A}{r_0^{m+2}}. \tag{18}$$

Damit wird die Gleichung (15) zu

$$\varepsilon_0 = \frac{3Nh}{4\pi}\sqrt{\frac{(n-m)\left(\frac{mA}{r_0^{m+1}}\right)}{r_0 \cdot M}}, \tag{19}$$

und schliesslich folgt mit (17b)

$$\frac{\varepsilon_0}{U_0} = \frac{3hnm}{4\pi\sqrt{(n-m)r_0^3\left(\frac{mA}{r_0^{m+1}}\right)\cdot M}}. \tag{20}$$

Die für die Flüssigkeit im absoluten Nullpunkt geltende Gleichung kann sich von Gleichung (20) nur in den Zahlenfaktoren unterscheiden. Die Gleichung gilt für die Lage des Minimums der potentiellen Energie, also für das Volumen dichtester Packung beim absoluten Nullpunkt, das die Substanz einnehmen würde, wenn keine Nullpunktsenergie existierte. Das Verhältnis $\frac{\varepsilon_0}{U_0}$ in dieser Lage ist (zusammen mit den Exponenten des Abstandes im Potentialgesetz) bestimmend für die Auflockerung der Packung des Nullpunktvolumens durch die kinetische Nullpunktsenergie sowie für die übrigen durch die Nullpunktsenergie bewirkten Anomalien der Zustandsgleichung.

Man erkennt aus Gleichung (20), dass die Nullpunktsenergie einen um so grösseren Teil der klassischen potentiellen Energie im absoluten Nullpunkt (und nach dem Theorem damit auch der Zustandsenergien bei höherer Temperatur) ausmacht, je kleiner das Molekulargewicht ist, je kleiner in der Lage des Minimums der potentiellen Energie die (hier entgegengesetzt gleichen) Anziehungs- bzw. Abstossungskräfte sind [vgl. Gleichung (17c)], je kleiner der Molekülabstand in dieser Lage und damit der Moleküldurchmesser ist, und je grösser der Exponent m des Anziehungsgliedes ist (der Wert von $\frac{n \cdot m}{\sqrt{n-m}}$ in Gleichung (20) ist, solange $n > m + 1$ ist, wesentlich durch m bestimmt).

Molekulargewicht und -durchmesser sind nun in der Tat für die niedrigst siedenden Stoffe Minima, erstere Grösse in extremem Grade. Die Anziehungskraft in der Ruhelage ist um so kleiner und gleichzeitig der Exponent des Anziehungsgliedes um so grösser, je sym-

metrischer das Kraftfeld der Moleküle ist, so dass auch diese Grössen bei den permanenten Gasen Extremwerte in der erforderlichen Richtung aufweisen.

Dass bei *He* trotz seines höheren Molekulargewichts $\frac{\varepsilon_0}{U_0}$ zufolge der Tabellen 8 und 9 grösser ist als bei H_2, liegt wohl vor allem an den schwächeren VAN DER WAALSschen Kräften, vielleicht auch an einem grösseren Wert für m. Der Absolutwert von ε_0 ist nach Gleichung (19) bei *He* sicher geringer als bei H_2.

Normalstoffe.

Mit Hilfe des über v_0 gewonnenen Wertes $\frac{b_0}{v_k} = 0{\cdot}740$ lässt sich nunmehr die Kurve der zweiten Virialkoeffizienten der Normalstoffe mit ziemlicher Sicherheit analysieren. Tabelle 3 [Spalte B_{ber} (Gl. 21) und $B_{\text{beob}} - B_{\text{ber}}$ (Gl. 21)] zeigt, dass das ganze bekannte Gebiet, das von den reduzierten Temperaturen 0·564 und 2·53 eingegrenzt ist, vorzüglich durch die Gleichung

$$\mathfrak{B} = 0{\cdot}740 - 0{\cdot}045\,\vartheta - \frac{1{\cdot}500}{\vartheta} - \frac{0{\cdot}55}{\vartheta^{3\cdot 27}} \qquad (21)$$

beschrieben wird. Die Konstanten der Gleichung (21) sind in Tabelle 6, ihre für CO_2 berechneten Absolutwerte in Tabelle 5 mitenthalten. Gleichung (21) ist der für permanente Gase geltenden Gleichung (9b) sehr ähnlich: nur der Exponent von T im letzten Gliede ist von -3 in $-3{\cdot}27$ geändert. Tabelle 6 zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von b $\left(\text{Spalte } \frac{\beta}{b_0}\right)$ sich auch zahlenmässig glatt in die von *He* zu *Ar* abnehmende Reihe einfügt. Bei hoher Temperatur verbleibt ein konstanter Wert für a, der in reduzierten Einheiten nur wenig kleiner ist als bei den permanenten Gasen. Entsprechend dem Wert von a und dem höheren Exponenten von $\left(\frac{1}{T}\right)$ im a-Glied ist der Gesamtwert von a $\left(\text{d. h. } \frac{a}{R} + \frac{a}{R\,T^{2\cdot 27}}\right)$ stärker temperaturabhängig als bei diesen, doch oberhalb T_k bei weitem nicht umgekehrt proportional der Temperatur, wie die A. WOHLsche Hauptgleichung es fordert. Die nahe Verwandtschaft zwischen den — an der Erfahrung vorzüglich bestätigten — Gleichungen (9) und (21), bzw. der damit gegebene zwanglose Übergang von *He* bis zu den Normalstoffen, ist eine neue Stütze für den physikalischen Charakter der Gleichungen.

Die aus der Hauptgleichung folgende Gleichung (6c) für die zweiten Virialkoeffizienten deé Normalstoffe ist im Gegensatz zu Gleichung (21) in ihrer Gültigkeit begrenzt: nach Tabelle 3, Spalte ($B_{beob} - B_{Gl. 6c}$) treten unterhalb $\vartheta = 0{\cdot}84$ mit sinkender Temperatur zunehmende Abweichungen zwischen ersterer Gleichung und der Erfahrung auf.

Bereits in Abh. I war betont worden, dass die aus der Hauptgleichung scheinbar folgende Temperaturabhängigkeit von a im allgemeinen durchaus fraglich sei, weil in diesen Gleichungen ein viel zu kleiner Wert für b auftritt (0·25 anstatt 0·74), dass sich im allgemeinen hier anscheinend zwei unzutreffende Annahmen über a und b kompensieren, und dass wegen des Zurücktretens des b-Gliedes bei tiefen Temperaturen nur die in diesem Gebiet gefundene starke Zunahme von a mit abnehmender Temperatur reell sei. Diese Auffassung ist nunmehr bestätigt und präzisiert worden. Um so erstaunlicher ist es, dass das Zusammenwirken der wahren Werte von a und b bei Normalstoffen in weiten Temperatur- und Druckgrenzen so vollkommen durch die A. Wohlsche Zustandsgleichung erfasst wird, wie das in Abh. I bewiesen war.

Zusammenfassung.

1. Die zweiten Virialkoeffizienten, die die Abweichung vom idealen Gaszustand bei kleinen Drucken messen, korrespondieren innerhalb der Stoffgruppe Ne, N_2, Ar und O_2 sehr vollkommen miteinander, wenn man sie mit den kritischen Daten reduziert. Oberhalb der kritischen Temperatur ist auch eine gewisse Korrespondenz mit den Normalstoffen vorhanden. Diese mehr oder weniger nahe Verwandtschaft der Stoffe erhält sich im allgemeinen bis in die Nähe des kritischen Volumens — weiter wurde die Untersuchung nicht ausgedehnt —, doch nimmt in weitestem Abstande vom idealen Gaszustand, unterhalb $2{\cdot}5\, v_k$ und $1{\cdot}6\, T_k$ die Kompressibilität der permanenten Gase merklich stärker zu als die der Normalstoffe. Daher gilt die A. Wohlsche Hauptzustandsgleichung, die sich für Normalstoffe sehr bewährt hat, oberhalb der kritischen Temperatur auch für die genannten permanenten Gase mit 1 bis 2% Genauigkeit für den Druck, wenn man diesem unterschiedlichen Verhalten durch eine Änderung der Temperaturfunktion des c-Glieds von $\left(\frac{T_k}{T}\right)^{4/3}$ in $\left(\frac{T_k}{T}\right)^{5/3}$ Rechnung trägt. Unterhalb der kritischen Temperatur ist die Kompressibilität der permanenten Gase im ganzen stabilen Gasgebiet erheblich kleiner als die von Normalstoffen. H_2 und besonders He liegen so weit abseits, dass die A. Wohlsche Gleichung sich auch oberhalb T_k ihnen nicht auf einfache Weise anpassen lässt.

2. Die Temperaturabhängigkeit der VAN DER WAALSschen Grösse b für den verdünnten Zustand ist innerhalb des Messgebiets erheblich und für verschiedene Stoffe nicht bei irgendwie reduzierten übereinstimmenden Temperaturen, sondern bei gleichen absoluten Temperaturen von der gleichen Grössenordnung. Sie steigt daher im reduzierten Massystem von He zu den Normalstoffen an. Die VAN DER WAALSsche Grösse a ist dagegen hinsichtlich ihres Absolutwerts und ihrer Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Stoffen in reduzierten Massystemen nahezu übereinstimmend. Die Temperaturabhängigkeit von a ist bei allen permanenten Gasen oberhalb der kritischen Temperatur äusserst gering und nimmt mit abnehmender Temperatur bis zu den tiefsten Messtemperaturen herab beschleunigt zu, so dass für den verdünnten Gaszustand ein Entartungseffekt nicht zu bemerken ist. Nimmt man die Temperaturabhängigkeit von b aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände aus, so ist damit der übliche Ansatz für das Potential mit konstanten Exponenten des Molekülabstands im Anziehungs- und Abstossungsglied als unbrauchbar zur Beschreibung des elastischen Molekülstosses erwiesen.

3. Die Kenntnis der VAN DER WAALSschen Grösse b für kleine Gasdichten beim absoluten Nullpunkt gestattet, die Packungsdichte des Flüssigkeitsvolumens daselbst anzugeben. Für N_2 und Ar ergibt sich nahezu dichteste Kugelpackung, so dass diese erst recht für Normalstoffe anzunehmen ist. Dagegen findet man eine bedeutende Abnahme der Packungsdichte über Ne und H_2 zu He, die nur durch die Existenz einer Nullpunktsenergie gedeutet werden kann. Es lässt sich zeigen, dass das Verhältnis der Nullpunktsenergie zur potentiellen Energie der Flüssigkeit bei den tiefstsiedenden Stoffen am grössten sein muss.

4. Bei He und H_2 — ein wenig auch noch bei Ne — ist auch die Grösse der kritischen Daten durch die Nullpunktsenergie beeinflusst (doch ist für den beobachteten kritischen Punkt ein höherer Energieinhalt als der thermisch-klassische fraglich). Folglich sind die beobachteten kritischen Daten den klassischen Zustandsgebieten bei kleinem Druck und hoher Temperatur nicht adäquat und müssen, wenn man die in diesen Gebieten bestehende Korrespondenz mit den übrigen Stoffen prüfen will, durch idealisierte kritische Daten ersetzt werden. Postuliert man für letztere die Gültigkeit der bei Normalstoffen bestehenden Beziehungen, so ist nur noch eine kritische Grösse (Druck oder Temperatur) frei wählbar. Die Reduktion mit diesen auf klassisches Ver-

halten korrigierten kritischen Daten führt zu einer sehr weitgehenden Korrespondenz der zweiten Virialkoeffizienten sämtlicher permanenter Gase — ein Beweis, dass die Nullpunktsenergie die massgebende Ursache für die Sonderstellung der leichtesten permanenten Gase H_2 und *He* ist. Auch das spezifische Verhalten des *He* beim Übergang zu höheren Drucken lässt sich indirekt durch die Nullpunktsenergie erklären — im Entartungsgebiet selbst müsste die Nullpunktsenergie direkt eine Verkleinerung der VAN DER WAALSschen Anziehung bewirken.

5. Die Normalstoffe fügen sich zwanglos dem hier gewonnenen Bilde vom Verhalten der permanenten Gase ein. Der Unterschied zwischen den permanenten Gasen mit höherer kritischer Temperatur und den Normalstoffen im reduzierten Massystem ist nicht quantenhafter Natur. Er besteht (abgesehen von der Temperaturabhängigkeit von b nach Ziffer 2) in einer etwas grösseren Temperaturabhängigkeit der VAN DER WAALSschen Anziehung bei den Normalstoffen. Doch ist diese immer noch weitaus kleiner als bisher angenommen wurde.

6. Die Versuche, die VAN DER WAALSsche Anziehung auf Grund der Vorstellung zu deuten, dass die Moleküle räumlich begrenzte Mehrfachpole im Sinne der alten Quantentheorie sind, führen zu grossen Abweichungen von der Erfahrung. Insbesondere steht die Annahme, dass bei mehratomigen Stoffen die Anziehung bei mittleren und tiefen Temperaturen wesentlich auf Orientierung der Moleküle beruhe, in Widerspruch zu der weitgehenden Korrespondenz zwischen ein- und zweiatomigen Stoffen.

Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose II[1].

Von

H. Mark und **Kurt H. Meyer.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 28.)

Die heute bekannten und sicher vermessbaren Celluloseinterferenzen lassen sich ihrer Lage nach durch einen monoklinen Elementarkörper deuten; ihre Intensitäten führen auf eine Atomanordnung wie sie in Fig. 3b dargestellt ist und ihre Winkelbreite liefert — unter Nichtberücksichtigung etwa vorhandener Gitterfehler — Mizelle mit einer Länge von etwa 500 und einer Breite von etwa 50 Å. — Als Reaktionsweisen kommen die mizellare Oberflächenreaktion und die permutoide Reaktion in Betracht; letztere ist sicher viel häufiger. — Nach der Hudsonschen Regel lässt sich aus dem Hauptvalenzkettenmodell das Drehungsvermögen verschiedener Cellulosederivate berechnen; es steht in Einklang mit der Erfahrung. — Es wird eine Methode zum experimentellen röntgenographischen Vergleich von Cellulosepräparaten angegeben und zum Schluss die Frage kleiner Struktureinheiten diskutiert.

In der I. Mitteilung über diesen Gegenstand haben wir ein Modell der Cellulose vorgeschlagen und gezeigt, dass es mit der röntgenographischen und chemischen Erfahrung in gutem Einklang steht. Es erscheint uns notwendig, die Prüfung dieses Modells fortzusetzen und insbesondere die Übereinstimmung mit den röntgenographischen Daten quantitativ so weit zu verfolgen, wie dies mit den heutigen Mitteln möglich ist. Aber auch die chemischen Eigenschaften der Cellulose lassen sich noch eingehender und ausführlicher mit den Forderungen unseres Modells vergleichen als dies bisher geschah.

Da es sowohl röntgenographisch als auch physikalisch-chemisch nunmehr auf genauere quantitative Diskussionen ankommt, haben wir es vorgezogen, die II. Mitteilung in dieser Zeitschrift erscheinen zu lassen, obwohl die erste in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft abgedruckt ist.

I. Die quadratische Form.

Die zuerst von M. Polanyi[2]) für die Deutung der Celluloseinterferenzen[3]) verwandte quadratische Form hat rhombische Symmetrie und die Achsen

$$a = 8{\cdot}6\ \text{Å} \qquad b = 10{\cdot}3\ \text{Å} \qquad c = 7{\cdot}8\ \text{Å}.$$

[1]) I. Mitteilung: Berl. Ber. **61**, 593. 1928. Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde am 5. November 1928 im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts in Dahlem vorgetragen. [2]) M. Polanyi, Naturwiss. **9**, 228. 1921. [3]) R. O. Herzog und W. Jancke, Z. Physik **3**, 196. 1920 und zahlreiche weitere Arbeiten derselben

Während die b-Achse als Faserperiode durch die Polanyische Beziehung ganz sicher angegeben werden konnte, war die Grundlage für die beiden anderen Achsen weniger sicher. In der Tat gelang es auch nicht mit dieser Form sämtliche intensiven Punkte des Diagramms innerhalb der Fehlergrenzen wiederzugeben. Die Länge der a- und c-Achse wurde im wesentlichen aus der Lage der Punkte A_3^0 und A_4^0 abgeleitet, und der Punkt A_1^1 stimmt dann bei rhombischer Symmetrie gut zu diesen Achsen. Seither ist erkannt worden[1], dass A_3^0 die β-Linie von A_4^0 darstellt, und dass (2 0 0) so gut wie gar nicht

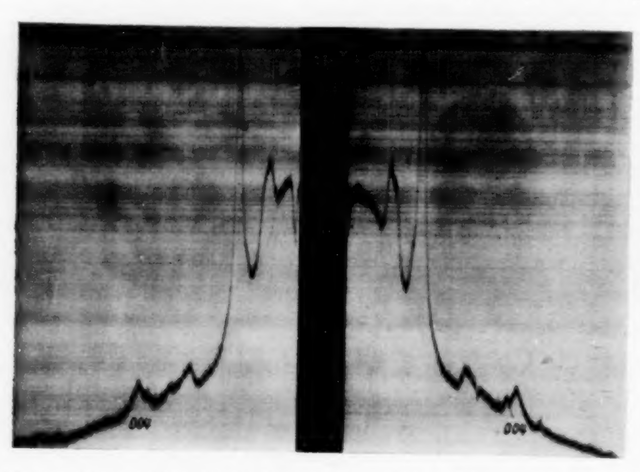


Fig. 1. Neben 004 ist 400 deutlich zu sehen. Die β-Linie ist in der Strahlung nicht vorhanden.

auftritt: Hingegen ist (4 0 0) ziemlich deutlich zu sehen (Fig. 1). Entnimmt man hieraus und aus dem Reflex (0 0 4) die a- und c-Achse, so kommt man zu den Werten

$$a = 8{\cdot}30\ \text{Å} \qquad c = 7{\cdot}9_6\ \text{Å}.$$

Autoren; ausführliche Literaturangaben z. B. **61**, 593. 1928. Zusatz bei der Revision: Inzwischen ist eine neue ausführliche Arbeit von R. O Herzog und W. Jancke erschienen (Haber-Festschrift; S. 235), die eine sehr vollständige und sorgfältige Diskussion des röntgenographischen Materials enthält.

[1]) Vgl. etwa K. H. Meyer und H. Mark, Berl. Ber. **61**, 593. 1928. R. K. Andress, Z. physikal. Chem. **136**, 279. 1928. Auch L. Sponsler, Naturwiss. **15**, 263. 1928. Sponsler meint, dass diese veränderte Anschauung alle Folgerungen über das Gitter der Cellulose gegenstandslos machen werde. Dies ist aber nicht so: der neue Elementarkörper erscheint als sinngemässe Verfeinerung der von M. Polanyi aufgefundenen „ersten Näherung". (M. Polanyi, Naturwiss. **15**, 263. 1928.)

Wenn man nun mit diesen etwas abgeänderten Werten die Punkte auf der ersten und zweiten Schichtlinie, die nahe der diatropen Ebene liegen, ebenso gut wiedergeben will wie dies vorher möglich war, muss man die durch die anderen Achsenwerte verursachten Abweichungen dadurch kompensieren, dass man zur monoklinen Symmetrie übergeht. Man braucht zur Erreichung von guter Übereinstimmung einen Winkel von etwa 84°. Derselbe Winkel liefert auch die „Aufspaltung" der Punkte A_1^0 und A_2^0, so dass man mit einer solchen quadratischen Form sämtliche Punkte am Äquator und auf den Schichtlinien des normalen Cellulosediagramms innerhalb der Fehlergrenzen richtig wiedergeben kann. Dies zeigt die Tabelle in der Arbeit von K. R. ANDRESS[1]), wo alle im nativen Faserdiagramm beobachteten Interferenzen auf diese Art gedeutet sind.

Neben den Punkten A_1^0 und A_2^0 haben bei den Bemühungen, eine quadratische Form der Cellulose aufzustellen, auch immer noch andere Interferenzen gestört, die auf der vertikalen Mittellinie des Diagramms auftraten und besonders bei schiefen Aufnahmen sichtbar waren. M. POLANYI und K. WEISSENBERG, sowie W. JANCKE, die eingehende, zum Teil nicht veröffentlichte Untersuchungen hierüber angestellt haben[2]), waren eine Zeitlang geneigt, aus diesen Punkten auf das Vorhandensein einer anderen kristallisierten Phase in der nativen Cellulose zu schliessen. R. O. HERZOG und W. JANCKE haben vor ganz kurzer Zeit[3]) angegeben, dass bei besonders guter Ausblendung des Primärstrahls und vorhergegangener Monochromatisierung diese fraglichen Interferenzen verschwinden.

Auf der vertikalen Mittellinie eines Faserdiagramms herrschen nun immer etwas unübersichtliche Verhältnisse, weil die diatrope Ebene — oder ihr sehr benachbarte — dauernd unter dem Reflexionswinkel liegen und daher auch sehr schwache Linien der Primärstrahlung unter Umständen reflektieren können.

Herr Dr. HENGSTENBERG hat daher zur Prüfung dieser Verhältnisse eine andere experimentelle Anordnung gewählt und ein aus einem Block gepresster Ramie senkrecht zur Faserachse herausgeschnittenes dünnes Stäbchen vor dem Primärstrahl gedreht. Dabei haben wir sowohl das normale Antikathodenlicht unfiltriert und filtriert, als auch das vorher an einem Calcitkristall gespiegelte Licht verwendet. In solchen Diagrammen erscheinen dann die $(0\,k\,0)$-Reflexionen am Äquator wie bei einem normalen Drehdiagramm und man kann ihre

[1]) K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. **136**, 282. 1928. Die Bezeichnung der Punkte wurde wie dort gewählt. Die Werte von ANDRESS weichen von den unseren nur innerhalb der Fehlergrenzen ab. [2]) Vgl. W. JANCKE, Diss. Berlin 1925. [3]) R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. Physik **49**, 27. 1928.

Umgebung und den Zwischenbereich durch Schwenkaufnahmen genau absuchen[1]). Diese Diagramme, deren genauere Mitteilung in einer Arbeit in der Zeitschrift für Kristallographie[2]) erfolgt, haben ergeben, dass alle auf diese Weise erhältlichen Interferenzen durch die oben angegebene quadratische Form gut wiedergegeben werden können und keine unerklärlichen Reflexe mehr übrigbleiben. Hingegen konnte neben den bisher bekannten Punkten noch ein sehr schwacher Reflex am Äquator solcher Diagramme aufgefunden werden, der die Indizierung (0 3 0) hat; wir werden ihn später bei der Besprechung der Intensitäten noch eingehender zu diskutieren haben. Diese Aufnahmen lassen auch genauere Schlüsse über die Intensitätsverhältnisse der diatropen Ebene bis in hohe Ordnungen zu, die für Angabe der Punktlagen wichtig sind. Das Ergebnis all dieser Messungen ist, dass eine monokline quadratische Form mit den Achsen $a = 8{\cdot}3$, $b = 7{\cdot}9$, $c = 10{\cdot}3$ und dem Winkel $\beta = 84°$ alle derzeit beobachteten Interferenzen innerhalb der Fehlergrenzen wiedergibt, und dass kein unerklärbarer Punkt mehr übrig bleibt[3]).

Von O. L. Sponsler[4]) [später in Gemeinschaft mit Dore[5])] wird zur Indizierung der Cellulosediagramme ein anderer Elementarkörper ($a = 4{\cdot}53$, $b = 7{\cdot}61$, $c = 10{\cdot}30$) verwendet, der ebenfalls eine ganze Reihe von Interferenzen wiederzugeben vermag, aber z. B. den Punkt (0 1 1) unter keinen Umständen erklären kann[6]). Die von Sponsler verwendete Versuchsanordnung war so, dass sie diesen Punkt und alle auf der ersten Schichtlinie des Faserdiagramms liegenden nicht beobachten konnten; sie sind daher zu einer unzureichenden quadratischen Form gelangt.

[1]) Dieses Verfahren — und zwar dieses Verfahren allein — ist auch von O. L. Sponsler angewendet worden; zur völligen Aufklärung des Cellulosediagramms erwies es sich als nötig, sowohl das Faserdiagramm als auch derartige Schwenkaufnahmen zu verwenden. [2]) Z. Kristallogr. im Druck. [3]) Es gibt in manchen Präparaten auf der ersten Schichtlinie und auch am Äquator einige sehr schwache Interferenzen, die durch diese Form nicht wiedergegeben werden können, doch sind diese Punkte so schwach und unscharf, dass sie noch näher untersucht werden müssen, ehe sie mitdiskutiert werden können. Vgl. hierzu R. O. Herzog und W. Jancke, loc. cit. Die oben angegebene quadratische Form stellt also nur die beste Wiedergabe des derzeitigen, sicher vermessbaren experimentellen Materials dar. [4]) O. L. Sponsler, J. Gen. Phys. 5, 757. 1923. [5]) O. L. Sponsler und H. Dore, Coll. Symp. Mon. p. 174. 1926. [6]) Dieser Punkt, der ganz bestimmt vorhanden ist, und dessen $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ vielleicht noch etwas besser auf 1 1 0 stimmt, lässt sich auch nicht durch Verdopplung der a- oder b-Achse wiedergeben.

Es ist dies wieder ein Beispiel dafür, dass unter Umständen wenige schwache Interferenzen die Wahl eines grösseren Elementarkörpers erzwingen können.

Neben den „nichtpassenden" Reflexen sind auch „Aufspaltungen" von Schichtlinienpunkten häufig beobachtet worden und haben die Diskussionen des Cellulosediagramms erschwert[1]). R. O. HERZOG und W. JANCKE[2]) haben in einer neueren Notiz mitgeteilt, dass sie bei sehr sorgfältiger Ausblendung solche Aufspaltungen nicht erhielten. Wir können ihre Angaben vollauf bestätigen und durch andere Aufnahmetechnik dahin erweitern, dass sich die diatrope Ebene und auch die ihr nahegelegenen Pyramidenflächen im Diagramm der nativen Ramie durchaus normal verhalten und auch noch ihre sehr hohen Ordnungen — bis zu (0, 10, 0) — keine Aufspaltungen zeigen. Die seinerzeitigen Beobachtungen hatten wohl rein geometrische Gründe — doppelter Brennfleck, Absorption im Stäbchen usw.

Ebenfalls von HERZOG und JANCKE[2]) ist auf die Existenz eines Interferenzpunktes am Äquator nahe des Durchstosspunktes hingewiesen worden, dessen Natur noch nicht völlig sicher steht. Wir haben diesen Punkt ebenfalls gefunden und auch eingehender untersucht. Bei monochromatischen Aufnahmen ist er wesentlich weniger deutlich, doch lässt sich auch hier eine Schwärzung an der fraglichen Stelle beobachten; wir glauben daher, dass dieser Reflex von der charakteristischen Strahlung und nicht vom Bremsspektrum herrührt[3]). Ihm würde, wie schon HERZOG und JANCKE angeben, ein Netzebenenabstand von etwa 40 Å entsprechen. Die später zu besprechende Bestimmung der Dicke der Cellulosemizellen ergibt aber, dass ein solcher Netzebenenabstand im Celluloseteilchen überhaupt nur ein- bis zweimal vorkommen könnte, was zu einer genügend scharfen, intensiven Interferenzerscheinung keinen Anlass geben kann. Wir glauben daher, dass die durch die ziemlich gleichmässige Dicke der Mizellen selbst bedingte Periodizität sich auf diese Weise erkennbar macht. In der Oberfläche der Mizellen liegt offenbar eine vom Innern abweichende Atomanordnung vor (Rindenschicht), die sich mit der nicht sehr scharfen Periode der Mizelldicke quer durch die ganze Faser hindurchzieht, wenn die Mizelle geordnet sind.

[1]) W. H. GONELL, Z. Physik **25**, 118. 1924. [2]) R. O. HERZOG u. W. JANCKE, Naturwiss. **15**, 618. 1928. [3]) Bei „Interferenzen" nahe am Durchstosspunkt muss man immer an die Möglichkeit denken, dass sie durch Totalreflexion der charakteristischen Strahlung an der Blende zustande kommen. Bei sehr engen Blenden lässt sich ein solcher Effekt leicht beobachten (vgl. J. A. PRINS, Physica **8**, 68. 1928).

Für diese Auffassung sprechen zwei experimentelle Tatsachen:

1. Wir konnten die nahe am Durchstosspunkt liegende Schwärzung nur bei nativen Fasern — Ramie, Holz, Hanf, Bambus usw. — beobachten, niemals (oder nur sehr viel schwächer) bei stärker vorbehandelten Produkten, wie verseifte Acetat- oder Nitrocellulose, auch dann nicht, wenn die letzteren ebenso gut orientiert waren wie die natürlichen Fasern.

2. Die aus der Linienbreite der Äquatorinterferenzen sich ergebende Dicke der Mizelle stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der ganzen Methode mit der Grösse der vorhandenen Periodizität überein.

Bei allen früheren Diskussionen des Cellulosediagramms waren die nicht passenden Punkte und die Aufspaltungen stets eine gewisse Hemmung gewesen, weil man nicht detailliertere Rechnungen vorzunehmen wagte, ohne eine quadratische Form zu haben, die alle Punkte einwandfrei erklärt. Diese Bedenken fallen jetzt weg und wir können dazu übergehen, das von uns früher aufgestellte Modell der Cellulose so weit zu verfeinern und auszubauen, dass es auch die Intensitäten und die Winkelbreiten der Interferenzen richtig wiedergibt.

2. Die Intensitäten des Cellulosediagramms.

a) Das Diagramm der nativen Cellulose.

Der Elementarkörper der Cellulose enthält vier Glucosereste, also 24 *C*- und 20 *O*-Atome, die sich sämtlich in allgemeinster Punktlage befinden. Eine direkte Berechnung der Atomkoordinaten aus den Intensitäten, etwa mit Hilfe der Strukturfaktoren oder einer Fourieranalyse, ist natürlich nicht ohne weiteres möglich. Wir wollen daher den umgekehrten Weg gehen und zeigen, dass das von uns vorgeschlagene Modell — nach einigen Verfeinerungen — in der Lage ist, die sehr merkwürdigen und auffallenden Intensitätsverhältnisse des nativen Cellulosediagramms richtig wiederzugeben[1]). In Fig. 2a ist ein Cellobioserest so gezeichnet, wie er im Anschluss an Haworth in unserer ersten Arbeit schematisiert worden war und wie er die Identitätsperiode von 10·3 Å verständlich erscheinen lässt. In Fig. 2b ist seine Konfiguration so abgeändert, wie es die Intensitäten der Interferenzen erfordern. Man sieht, dass diese Änderungen nur geringfügige Verschiebungen der Atomschwerpunkte darstellen. In Fig. 3a

[1]) Herrn Dr. K. R. Andress, der den grössten Teil dieser Rechnungen durchgeführt hat, sind wir hierfür bestens dankbar.

ist ferner die Anordnung der Glucosereste aus unserer ersten Arbeit nochmals wiedergegeben, welche die *a*- und *c*-Ausdehnung des Elementarkörpers verständlich macht und die gröbsten Intensitätseffekte

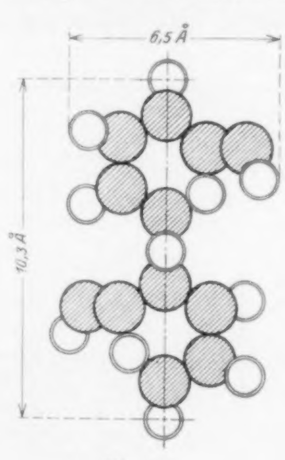


Fig. 2a.

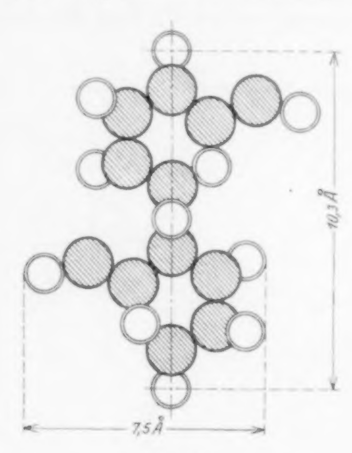


Fig. 2b.

am Äquator erklärt. Fig. 3b zeigt, wie man diese Anordnung verändern muss, um die Intensitäten der wichtigsten Interferenzen quantitativ wiederzugeben: man muss den in der Mitte des Elementarkörpers gelegenen Cellobiosefaden um 0·73 der Identitätsperiode in der *b*-Richtung verschieben. Durch diese Veränderungen erhält man die in der Tabelle 1 angeführten Koordinaten für die 44 im Elementarkörper enthaltenen streuenden Atome, mit denen man nunmehr die Strukturfaktoren und Intensitäten der wichtigsten Ebenen berechnen kann. Um die Richtigkeit dieser Anordnung möglichst eingehend zu prüfen, haben wir zunächst diejenigen Interferenzpunkte ausgewählt, die sich durch besonders charakteristische Intensitätsverhältnisse auszeichnen. Dass (2 0 0) gar nicht und (0 0 2) sehr stark auftritt, dass (0 4 0) viel stärker als (0 2 0) ist, dass (0 1 1) und (1 1 1) sehr schwach, (0 2 1) aber und (0 3 1) relativ stark sind, fordert in erster Linie zur Erklärung heraus. Die genauen Rechnungen wird Herr Dr. ANDRESS

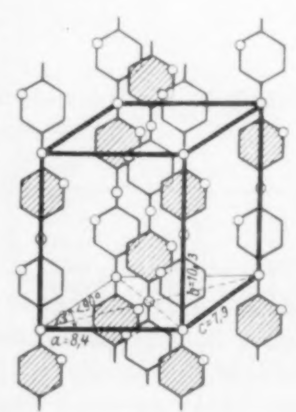


Fig. 3a.

selbst an anderer Stelle ausführlicher mitteilen, wir führen hier nur das Ergebnis an. In der Tabelle 2 sind für eine grössere Zahl von Netzebenen die Intensitäten gemäss der in Tabelle 1 angegebenen Punktlagen berechnet und den experimentell gefundenen gegenüber

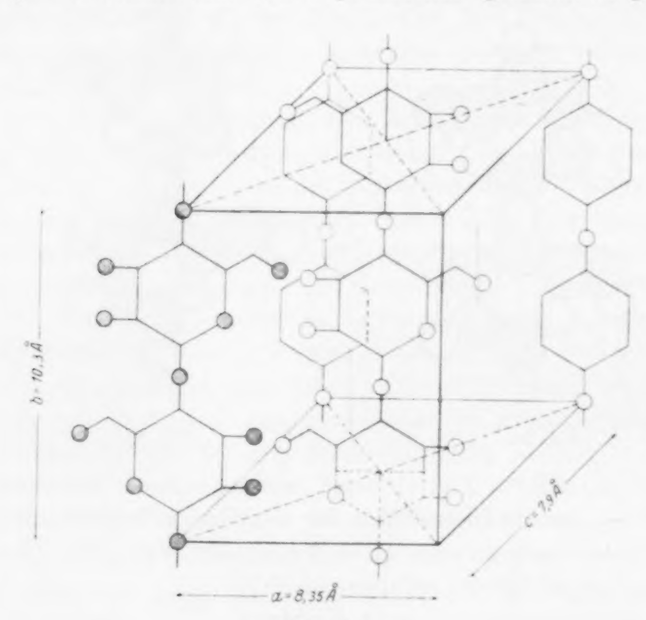


Fig. 3b.

Tabelle 1. Koordinaten der Atomlagen im Elementarkörper der nativen Ramie.

O-Atom.

1	0	0	0·88	6	0	0·50	0·12
2	0·28	0·16	0·08	7	0·72	0·66	0·92
3	0·28	0·34	0·92	8	0·72	0·84	0·08
4	0·86	0·19	0·02	9	0·14	0·69	0·98
5	0·54	0·33	0	10	0·46	0·83	0

und 10 *O*-Atome mit $x + 0{\cdot}5$; $y + 0{\cdot}73$; $z + 0{\cdot}5$.

C-Atom.

1	0	0·11	0	7	0	0·61	0
2	0·17	0·17	0	8	0·83	0·67	0
3	0·17	0·33	0	9	0·83	0·83	0
4	0	0·39	0	10	0	0·89	0
5	0·87	0·30	0	11	0·13	0·80	0
6	0·69	0·36	0	12	0·31	0·86	0

und 12 *C*-Atome mit $x + 0{\cdot}5$; $y + 0{\cdot}73$; $z + 0{\cdot}5$.

Tabelle 2. Intensitäten im Diagramm der nativen Ramie.

Index	Beobachtete Intensität	Gemäss Tabelle 1 berechnete Intensität	Index	Beobachtete Intensität	Berechnete Intensität S^2L
001	0	0	012	0	~0
100	0	0	210	0	0·6
002	sst.	100	020	sschw.	0·7
004	schw.	6	021	mst.	18
200	0	0	120		1·2
400	sschw.	2·9	121	0	~0
101	st.	21	$12\bar{1}$		
$10\bar{1}$	mst.	15	221	schw.	4·7
$20\bar{1}$	0	0	$22\bar{1}$	schw.	5
$10\bar{2}$	0	0	023	schw.	9·3
201	0	0	121	0	~0
102	0	0	$12\bar{1}$		
202	0	~0	222	0	~0
$20\bar{2}$	0	0	$22\bar{2}$		
301	0	0	123	0	~0
$30\bar{1}$	0	0	$12\bar{3}$		
103	0	~1	321	0	~0
$10\bar{3}$	0	~0	$32\bar{1}$		
011	sschw.	~0	030	sschw.	0
110		3·2	031	sschw.	1·6
111	0	~1	130		
$11\bar{1}$	0	1·7	131	schw.	1·2
112	0	1·3	$13\bar{1}$		
$11\bar{2}$	0	1·6	032	mschw.	7·6
211	0	2·7	230		
$21\bar{1}$	0	~0	040	mst.	7·3
212	0	0·5	042	schw.	5·5
$21\bar{2}$	sschw.	0·3	060	schw.	2·2
310	mst.	4·7			

gestellt. Wir haben besonderen Wert darauf gelegt, nicht nur alle im Diagramm der nativen Cellulose überhaupt beobachteten Netzebenen heranzuziehen, sondern auch eine Reihe fehlender Reflexe zu berechnen, um nicht nur mit den charakteristischsten Intensitäten in Übereinstimmung zu sein, sondern sämtliche Reflexionen quantitativ wiedergeben zu können. Bis auf den Reflex (0 2 3), der schwach ist und für den eine relativ grosse Intensität herauskommt, stimmt das Ergebnis der Rechnung sehr gut mit dem Experiment überein. Wir möchten besonders darauf hinweisen, dass sich für sehr viele Ebenen

ausserordentlich geringe Intensitäten berechnen. Dies erklärt die schon von mehreren Seiten[1]) betonte auffällige Tatsache, dass trotz der niedrigen Symmetrie des Gitters relativ viele Interferenzpunkte fehlen, bzw. sehr schwach sind, die für gewöhnlich deutlich auftreten.

Da die zugrunde gelegte Atomanordnung ganz anderen Gesichtspunkten — chemische Glucose- bzw. Cellobioseformel, Raumerfüllung usw. — entstammt, ist es sehr bemerkenswert, dass sie auch mit den Intensitäten des Diagramms so leicht in gute Übereinstimmung zu bringen ist. Wir möchten dies als eine starke Stütze für ihre Richtigkeit ansehen.

Weiteren Einblick in die Massenverteilung im Elementarkörper kann man im Anschluss an das Vorgehen von W. L. Bragg[2]) durch absolute Intensitätsmessungen erhalten. Gerade das Cellulosediagramm ladet zu einer solchen Untersuchung ein, weil der Punkt (0 0 2) alle anderen an Intensität ganz erheblich überragt. Er ist nicht nur relativ zu ihnen sehr intensiv, sondern er enthält auch absolut die meisten Beugungszentren des Elementarkörpers, so dass eine Struktur, welche diese Ebene zwar relativ zu den anderen bevorzugt, aber absolut nicht mit Masse sehr stark belastet, nicht im Einklang mit der Erfahrung stünde. Die Messungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen und werden an einer anderen Stelle ausführlich mitgeteilt werden.

b) Das Diagramm der mercerisierten Cellulose.

Genaue Aufnahmen mercerisierter Ramie, in der auf S. 118 geschilderten Weise, haben zunächst ergeben, dass die früher angenommene Verkürzung der Faserperiode durch Mercerisation nicht besteht. In der Tabelle 3 sind die Reflexionswinkel der Ebene (0 1 0) in mehreren Ordnungen für native und mercerisierte Cellulose miteinander

Tabelle 3. Netzebenenabstände ($0k0$) der nativen bzw. mercerisierten Ramie.

Indizes	Identitätsperiode nativ	Identitätsperiode mercerisiert
0 2 0	10·30	10·30
0 3 0	10·31	10·28
0 4 0	10·32	10·31

[1]) Z. B.: J. R. Katz im Hessschen Buch über Cellulose; H. Mark, Berl. Ber. **59**, 2982. 1926. [2]) W. L. Bragg, Z. Kristallogr. **69**, 118. 1928.

zu vergleichen. Man sieht, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Bei beiden Aufnahmen wurde der Abstand aus der Lage gleichzeitig mitaufgenommener *Al*-Interferenzen genau bestimmt.

Die charakteristischen Intensitätsänderungen, die bei der Mercerisierung am Äquator auftreten, wurden schon in unserer ersten Arbeit qualitativ durch ein Verdrehen der Cellobiosefäden gegeneinander erklärt. Neben dieser Änderung fällt aber noch auf, dass (0 4 0) im Vergleich zu (0 2 0) wesentlich schwächer ist als im nativen Diagramm, und dass die erste und dritte Schichtlinie ebenfalls bei der Mercerisierung an Intensität verliert. Alle diese Veränderungen werden qualitativ verständlich, wenn man annimmt, dass neben der Verdrehung der Hauptvalenzketten gegeneinander auch noch eine Verschiebung parallel der Faserrichtung stattfindet[1]).

Bei der Mercerisierung hat man es in der Hand, die für die Hydratcellulose charakteristischen Intensitätsänderungen in höherem oder geringerem Masse zu erreichen. Insbesondere tritt mit zunehmender Mercerisierung der Punkt (2 0 0) am Äquator mit zunehmender Intensität hervor. Diese kontinuierliche Intensitätszunahme kann zwei Gründe haben:

1. Es kann in verschiedenen Mizellen der Mercerisierungsvorgang verschieden weit fortgeschritten sein; die bereits mercerisierten Mizellen tragen zu der Intensität an der Stelle (2 0 0) bei, die noch nicht umgelagerten aber nicht. Bei längerer Einwirkung, konzentrierterer Lauge oder anderer Temperatur lagern sich immer mehr Mizellen um, daher resultiert eine langsame Intensitätszunahme dieses Punktes.

2. Wenn in allen Mizellen die für die Mercerisierung charakteristische Umlagerung in beiläufig gleichem Masse, aber allmählich vor sich geht, so dass nach einer bestimmten Zeit ein gewisses Mass dieser Umlagerung erreicht wird, dann ist ebenfalls zu erwarten, dass die Intensität von (2 0 0) während der Mercerisierung allmählich zunimmt.

Im ersteren Falle hätte man zwei voneinander getrennte Gleichgewichtszustände, die native und die mercerisierte Cellulose, und das Diagramm käme durch Mischung zustande; im letzteren Fall hat man eine kontinuierliche Reihe von möglichen Gleichgewichtszuständen anzunehmen. Um zu sehen, welche dieser beiden möglichen Erklärungen zutrifft, haben wir verschieden laug mercerisiert und sowohl die Intensität als auch die Lage der charakteristischsten Mercerisierungsinterferenzen möglichst genau vermessen. Dabei findet man, dass die erste Annahme richtig ist. Man erhält ein Mischdiagramm von mercerisierter und nativer Cellulose.

[1]) Eine quantitative Durchrechnung der Intensitäten des mercerisierten Diagrammes ist noch im Gange.

Ähnliche Verhältnisse trifft man auch bei Cellulosederivaten. So kann man durch verschiedene Acetylierung zwei Cellulosetriacetate herstellen. Ihre Röntgenogramme sind durchaus verschieden, die Identitätsperiode in der Faserachse jedoch ist dieselbe. Man hat also zwei „Modifikationen" des Cellulosetriacetats[1]), deren Identitätsperiode in der einen Richtung aber die gleiche ist und übereinstimmt mit der Identitätsperiode der Ausgangssubstanz. Durch die verschiedene Acetylierung werden hier offenbar die Hauptvalenzketten in verschiedener Weise gegeneinander verschoben, so dass die Äquatorinterferenzen voneinander abweichende Lagen zeigen. Es ist von Interesse, dass die eine Modifikation bei der Verseifung ein sehr stark mercerisiertes Diagramm liefert, während die andere Modifikation nach der Verseifung ein Diagramm ergibt, welches keinen merklichen Mercerisierungseffekt aufweist. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei der KNECHTschen Verbindung, welche je nach der Art der Regenerierung etwas voneinander abweichende Diagramme ergibt.

c) Allgemeine Charakteristik der Intensitäten.

Beim Betrachten einer Tabelle aller beobachteten Celluloseinterferenzen fällt es auf, dass die Ebenen parallel der Faserachse — also z. B. (1 0 0), (1 0 1), (0 0 1) nur in relativ niedrigen Ordnungen bis höchstens zur vierten — reflektieren, während (0 1 0) noch in der zehnten Ordnung beobachtet werden kann. Es lassen sich sehr leicht viele Schichtlinien herausbringen, aber nur wenige Interferenzen auf der einzelnen Schichtlinie. Diese Bevorzugung der diatropen Ebene in bezug auf die Intensität ist sicher zum Teil auf die längliche Form der Mizellen (vgl. S. 128) zurückzuführen, kann aber in ihrer ganzen Stärke hierdurch nicht gut erklärt werden. Sie zeigt vielmehr, dass der Abstand identischer Punkte, bzw. gleichwertiger Netzebenen beim Durchschreiten des Kristalliten längs der Faserrichtung schärfer eingehalten ist, als senkrecht hierzu. Die Hauptvalenzketten sind in ihrer Längsrichtung starr und begünstigen hierdurch das Auftreten hoher Ordnungen von $(0\ k\ 0)$, ihre Aneinanderlagerung aber wird durch weniger starke Kräfte verursacht und die Genauigkeit des Gitters ist daher senkrecht zur Faserrichtung weniger gut. Dass diese Erklärung

[1]) Es ist interessant, dass J. THIBAUD bei den Fettsäuren ebenfalls Polymorphie aufgefunden hat, die dadurch zustande kommt, dass in den beiden Modifikationen die Ketten verschieden stark gegen die Hauptachse geneigt sind. K. HESS und C. TROGUS, Berl. Ber. **61**, 1982. 1928 geben Ähnliches für das Cellulosestearat an.

das Richtige trifft, dass man also wirklich starre, lineare Gitter hat, die zu einem Bündel von nicht ganz idealer Regelmässigkeit vereinigt sind, wird dadurch gestützt, dass man gelegentlich Diagramme erhält, bei denen die Interferenzen entlang den Schichtlinien merklich verschmiert sind. Besonders bei mercerisierten oder anders vorbehandelten Präparaten ist dieser Effekt manchmal recht deutlich zu beobachten. Es haben in diesen Mizellen eben die Identitätsperioden a und c keine so strenge Gültigkeit wie die Identität parallel der Faserrichtung. In der Tat verschieben sich bei der Acetylierung, Herstellung der KNECHTschen Verbindungen oder Methylierung die Hauptvalenzketten sehr beträchtlich gegeneinander, während die Faseridentität durchaus erhalten bleibt.

Um zu sehen, ob das Fehlen der höher indizierten Reflexe nicht etwa auf den DEBYE-WALLERschen Temperaturfaktor zurückzuführen sei, wurden von Herrn Dr. HENGSTENBERG auch Aufnahmen bei flüssiger Luft gemacht, die aber keine neuen, bisher noch nicht beobachteten Interferenzen ergaben. Hingegen liess sich aus diesen Diagrammen der Ausdehnungskoeffizient der Mizellen parallel und senkrecht zur Faserrichtung bestimmen. Er beträgt in der a- und c-Richtung $0{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$, in der b-Richtung jedoch nur $0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$. Auch diese Tatsache stützt wieder die Annahme, dass der Zusammenhalt der Mizelle in der Faserrichtung durch grössere Kräfte bewirkt wird als senkrecht hierzu.

Wir müssen zum Schluss noch auf die früher bereits erwähnte Reflexion (0 3 0) etwas näher eingehen. Sie ist bei Annahme der Raumgruppe C_2^2 verboten und spricht daher gegen diese Gruppe. Längs der Faserrichtung sind die Glucosereste also nicht exakt mit der Symmetrie einer digonalen Schraubenachse angeordnet, sondern nur in einer gewissen Annäherung. Dass diese Annäherung allerdings sehr weitgehend ist, zeigt die äusserst geringe Intensität von (0 3 0). Ob die kristallographische Ungleichwertigkeit je zweier im Elementarkörper übereinanderlagernder Glucosereste, die aus der Existenz dieser Interferenz folgt, durch eine etwas verschiedene Anordnung spezieller Atome bewirkt wird oder dadurch, dass je zwei aufeinanderfolgende O-Brücken konfigurativ etwas verschieden — z. B. etwas verschieden lang — sind, lässt sich nicht entscheiden. Jedenfalls lässt diese Reflexion unser Modell wiederum als eine erste Näherung erscheinen, die in dem Sinne zu verfeinern ist, dass eine O-Brücke mit der zweitnächsten translatorisch identisch, mit der nächsten zwar sehr ähnlich aber nicht völlig kristallographisch gleichwertig ist.

3. Grösse und Form der Mizelle.

Die einzigen quantitativen Angaben über die Grösse und Form der Cellulosemizelle stammen von R. O. HERZOG, der auf röntgeno-

graphischem Wege nach der SCHERRERschen Formel aus der Linienbreite die Kristallitgrösse abgeschätzt hat[1]). Inzwischen sind für derartige Berechnungen besser geeignete Formeln entwickelt worden, die eine Revision dieser Versuche als wünschenswert erscheinen liessen. Die ausführliche Darstellung der von Herrn Dr. HENGSTENBERG durchgeführten Untersuchung wird an anderer Stelle erfolgen; wir teilen hier nur die Ergebnisse mit und verwenden sie für weitere Schlussfolgerungen. Die Länge der Mizelle in nativer Ramie beträgt über 500 Å. Die Hauptvalenzketten bestehen also — wenn sie durch die ganze Mizelle hindurchgehen — aus mindestens 60 bis 100 Glucoseresten. Das sind Zahlen, die grösser sind als die von uns früher angegebenen, welche sich einerseits auf die HERZOGschen Versuche, andererseits auf eigene, vorläufige Schätzungen stützten. Wir halten sie experimentell für besser begründet als die früheren Zahlen. In der *a*- und *c*-Richtung haben die Mizelle eine Ausdehnung von etwa 50 Å[2]). Ein Unterschied zwischen diesen beiden Richtungen lässt sich aus der Winkelbreite der Interferenzen nicht erkennen. Die Teilchen sind also länglich und haben ein Kantenverhältnis von etwa 10:1. Herr Prof. R. O. HERZOG hatte die Freundlichkeit uns mitzuteilen, dass er neuer-

Tabelle 4.

Bestandteil	Gewicht	Volumen in cm³	Oberfläche in cm²
Glucoserest	162	—	—
Cellobioserest	324	—	—
Elementarkörper	648	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-22}$	—
Mizell	$\sim 10^5$—10^6	1—$2 \cdot 10^{-18}$	8—$12 \cdot 10^{-12}$
1 g Substanz	—	$\sim 0{\cdot}6$	1—$3 \cdot 10^7$

Bestandteil	Enthält			
	Glucosen	Cellobiosen	Elementarkörper	Mizelle
Glucoserest	1	—	—	—
Cellobioserest	2	1	—	—
Elementarkörper	4	2	1	—
Mizell	6000—12000	3000—6000	1500—3000	1
1 g Substanz	$3{\cdot}7 \cdot 10^{21}$	$1{\cdot}85 \cdot 10^{21}$	$\sim 9{\cdot}10^{20}$	3—$7 \cdot 10^{17}$

[1]) J. physic. Chem. **30**, 457. 1926. [2]) Die grosse Breite der äquatorischen Interferenzen kann auch z. T. auf Gitterfehler zurückzuführen sein, so dass diese Zahl als untere Grenze zu werten ist; man hätte grössere — aber weniger gut geordnete — (cybotaktische) Bereiche.

dings ebenfalls zu übereinstimmenden Werten für die Teilchengrösse und Teilchenform gekommen ist. Letztere stimmt mit der leichten Orientierbarkeit mancher gequollener Gele (Acetyl-, Nitrocellulose) überein; über die Teilchenform bei sehr starker Solvatation — also in „Lösung" — lässt sich aus diesen Versuchen aber nichts Sicheres extrapolieren; sie können der Kugelform nahekommen.

Legt man die gefundenen Zahlen für native Ramie zugrunde, so errechnen sich für die unser Modell charakterisierenden wichtigsten Grössen die in Tabelle 4 wiedergegebenen Zahlen.

4. Die Reaktionsweisen der Cellulose.

Wir wollen nun überlegen, welchen Reaktionsmechanismus das von uns vorgeschlagene Modell für die Cellulose voraussehen lässt und an möglichst vielem vorhandenen Material prüfen, ob diese Reaktionsweise auch in der Tat vorliegt. Der mizellare Aufbau der Cellulose lässt zwei verschiedene Typen von Reaktionen erwarten

a) die mizellare Oberflächenreaktion und

b) die permutoide Reaktion.

Wir wollen sie im folgenden getrennt behandeln.

a) Die mizellare Oberflächenreaktion.

Der erste Reaktionstyp wird dann vorliegen, wenn das flüssige oder gasförmige Reagens nur in die Zwischenräume zwischen den Mizellen eindringen kann und dort festgehalten wird ohne in das Innere der Mizelle zu treten. Man wird erwarten müssen, dass in allen solchen Fällen der durch das Röntgenbild leicht zu erkennende innere mizellare Aufbau unverändert bleibt, dass sich also Lage, Intensität und Schärfe der Interferenzen nicht verändert. Hingegen kommt es vor, dass auch bei solchen mizellaren Oberflächenreaktionen die Orientierung der Mizelle verloren geht, wobei sich das Faserdiagramm in ein Debye-Scherrerdiagramm verwandelt[1]). Die Röntgenmethode wurde für diesen diagnostischen Zweck von J. R. Katz bei seinen Quellungsuntersuchungen[2]) systematisch angewendet und wir

[1]) Solche Fälle sind zum ersten Male von R. O. Herzog beobachtet worden.
[2]) Die im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie mit dem einen von uns begonnenen Arbeiten auf diesem Gebiet hat J. R. Katz inzwischen mit verschiedenen Mitarbeitern fortgesetzt und ausgebaut. Die Resultate seiner zahlreichen Arbeiten hat er z. B. in den Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 1924 und 1925 und die neueren auf die Cellulose bezüglichen im Hessschen Buch über Cellulose mitgeteilt.

haben sie bei allen Untersuchungen ebenfalls mit grossem Vorteil herangezogen.

Um über die mizellaren Oberflächenreaktionen der Cellulose etwas Quantitatives aussagen zu können, müsste man über zwei Dinge Bescheid wissen

1. über die Grösse der „inneren" Oberfläche und
2. über die Affinität, welche diese Oberfläche dem an sie herantretenden Reagens entgegenbringt.

Diese Affinität kann, über die ganze Oberfläche gleichmässig verteilt, von relativ geringer Grösse und geringer Spezifität für die einzelnen Teile der reagierenden Molekeln sein. Man wird dann zweckmässig von einer „Adsorption" der eindringenden Substanz an der inneren Oberfläche der Cellulose sprechen und versuchen, diese Erscheinung mit Hilfe der bekannten Gesetzmässigkeiten für die Adsorption an Grenzflächen wiederzugeben. Um einen solchen Fall in möglichster Reinheit zu realisieren, hat Herr Dr. Schuster Adsorptionsversuche mit trockenen Gasen an ebenfalls weitgehend getrockneter Cellulose vorgenommen. Man kann bekanntlich den Adsorptionsvorgang noch nicht im ganzen Belegungsgebiet durch eine einheitliche Gleichung völlig befriedigend wiedergeben. Der Grund hierfür ist im wesentlichen derselbe wie der, welcher das quantitative Behandeln konzentrierter Lösungen verhindert: man kann die gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten bzw. der gelösten Teilchen nicht rechnerisch ganz erfassen. Ebenso wie man aber bei den verdünnten Lösungen, wo diese Wechselwirkung nicht in Frage kommt, gültige Gesetzmässigkeiten in der Hand hat, trifft man auch bei der verdünnten Adsorption, wo die Adsorptionskräfte allein tätig sind und keine gegenseitige Störung der adsorbierten Teilchen erfolgt, auf übersichtliche Verhältnisse, aus denen man gewisse Schlüsse ziehen kann. Im verdünnten Gebiet wird unter gewissen plausiblen Voraussetzungen die Adsorption wiedergegeben durch die Gleichung[1])

$$N_{\text{ads}} = \frac{N_{\text{gas}}}{v} \cdot O \cdot \delta \cdot e^{\frac{\lambda}{kT}}.$$

Hierin bedeutet: λ = die molekulare Adsorptionswärme,
O = die wirksame Oberfläche und
δ = die „Dicke" der adsorbierten Schicht.

[1]) Vgl. etwa E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. S. 57. Auch W. Kälberer und H. Mark, Z. physikal. Chem., Haber-Festband, **139**, 151. 1928.

Wenn man Adsorptionsisothermen bei mehreren Temperaturen und bei sehr niedrigen Belegungsdichten aufgenommen hat, ist man in der Lage, hieraus die mittlere Adsorptionswärme λ und das Adsorptionsvolumen $O \cdot \delta$ zu berechnen. Es ergeben sich für λ bei der Adsorption von SO_2 an nativer Baumwolle etwa 1000 cal. Nimmt man für δ den plausiblen Wert $3 \cdot 10^{-8}$ an[1]), so errechnet sich hieraus eine innere adsorbierende Oberfläche von $7 \cdot 10^7$ cm². Sie stimmt in der Grössenordnung mit der auf S. 128 angegebenen gut überein.

Behandelt man die Cellulose nun irgendwie [Mercerisierung[2]), Säureeinwirkung usw.], so kann man eine etwa auftretende Veränderung der inneren Oberfläche nach Grösse und Affinität feststellen. Adsorptionsversuche an mercerisierter Baumwolle haben z. B. ergeben, dass eine Vergrösserung der Oberfläche auf etwa das Doppelte eintritt. Diese relative Angabe ist erheblich genauer als die Absolutwerte selbst, d. h.: der Absolutwert der Oberfläche kann unter Umständen um einige 100% falsch sein; dass aber bei der Mercerisierung unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Oberfläche etwa auf das Doppelte wächst, ist eine Aussage, deren Genauigkeit wir auf etwa 50% schätzen.

Wenn spezifische Kräfte zwischen den OH-Gruppen und dem eindringenden Gas vorliegen, so wird eine besonders feste Bindung der Gasmoleküle an den Hydroxylgruppen der mizellaren Oberfläche eintreten. In solchen Fällen ist die oben angeführte einfache Gleichung nicht mehr anwendbar, weil bei dauernder Bindung des Gases an bestimmte Stellen der Phasenvolumfaktor nicht mehr mit $O\delta$ angesetzt werden kann, sondern durch das dem einzelnen Molekül zur Verfügung stehende Schwingungsvolumen[3]) φ gemessen wird:

$$\varphi = \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}\right)^3.$$

In solchen Fällen wird man bei Durchführung der oben geschilderten Rechenweise sehr viel kleinere Adsorptionsvolumina, also auch sehr viel kleinere innere Oberflächen erhalten, weil eben in diesen Fällen nicht die gesamte Oberfläche den adsorbierten Molekeln für ihre Bewegung zur Verfügung steht. Adsorptionsversuche mit HCl, die zur Prüfung dieser Verhältnisse angestellt wurden, führten leider zu so weitgehender Zerstörung der Cellulose[4]), dass ihre Ergebnisse nicht verlässlich sind.

[1]) Dieser Wert ist im Anschluss an einen experimentell für SO_2 erhaltenen Wert gewählt, er kann um 50 bis 80% falsch sein, aber nicht aus der Grössenordnung herausfallen. [2]) Einwirkung von 16 bis 17% $NaOH$ ohne Spannung. [3]) Der von den Impulskoordinaten des Phasenraums herrührende Anteil $\sqrt{2\pi mkT}^3$ hebt sich gegen die gleiche Grösse in der Gasphase weg. [4]) Wohl deshalb, weil es nicht gelang, die Cellulose genügend vorzutrocknen.

In flüssiger Phase wurden hauptsächlich von F. PANETH Adsorptionsversuche mit Farbstoffen durchgeführt, aus denen sich eine innere Oberfläche von etwa 10^4 bis 10^5 cm^2 ergab[1]). Es ist leicht verständlich, dass in diesem Falle kleinere Werte herauskommen müssen als bei unseren Versuchen. Zunächst tritt in flüssiger Phase stets das Wasser als mitkonkurrierendes Adsorbat auf und man kann nicht leicht abschätzen, inwieweit es auch noch an der Belegung der Oberfläche teilnimmt. Dann ist es leicht denkbar, dass wegen der stärkeren („substantiven") Bindung der Farbstoffteilchen an bestimmten Stellen der Oberfläche ihre Beweglichkeit eine kleinere ist und, wie oben ausgeführt, zu einem kleineren Oberflächenwert führt und schliesslich ist es denkbar, dass die relativ grossen Farbstoffteilchen nicht in alle intermizellaren Hohlräume der Cellulose eindringen können.

Das Anfärben der Cellulose mit Farbstoffen ist zweifellos bloss auf das Eintreten der Farbstoffe in die intermizellaren Zwischenräume zurückzuführen[2]). Ob man den Vorgang als unspezifische Adsorption oder — wie es bei den substantiven Färbungen[3]) wohl der Fall ist — als chemische Bindung bezeichnen wird, hängt von dem dem Farbstoffmolekül im gebundenen Zustand zur Verfügung stehenden Phasenvolumen ab: wenn es über die ganze Oberfläche frei beweglich ist, wird man von reiner Adsorption sprechen, wenn das Schwingungsvolumen von der Grössenordnung 10^{-25} cm^3 ist, von reiner chemischer Bindung. Die oben dargestellte Abschätzung dieses Phasenvolumens lässt einen ersten Schluss zur Entscheidung in jedem speziellen Fall zu.

b) Die permutoide Reaktion.

Zahlreiche Tatsachen zeigen, dass flüssige Reagenzien auch in die Mizelle eindringen und in ihnen permutoid (nach FREUNDLICH) durchreagieren können. Es lässt sich hierbei häufig erreichen, dass sowohl die mizellare Struktur als auch die makroskopische Struktur der Faser weitgehend erhalten bleibt. Die grosse „Persistenz" der Faserperiode gegenüber chemischen Umwandlungen der Mizelle scheint uns eine Tatsache zu sein, die sehr wesentlich für den Hauptvalenzzusammenhang in dieser Richtung spricht.

HERZFELD[4]) hat gezeigt, dass für permutoide Reaktionen zwei verschiedene Typen zu erwarten sind.

1. Der „heterogene Fall", in dem jedes einzelne Mizell, von einem bestimmten Anfangskeim ausgehend, sich mit dem Reaktionsmittel

[1]) Berl. Ber. **57**, 1221. 1924. [2]) Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass bei Cellulosederivaten auch das permutoide Eintreten in das Innere der Mizelle mit in Frage kommt. [3]) Vgl. etwa K. H. MEYER, MELLIANDS Textilberichte **9**, 573. 1928. [4]) K. F. HERZFELD, Z. physikal. Chem. **119**, 377. 1926.

umsetzt, so dass der ursprüngliche Cellulosekristallit langsam von dem sich neu bildenden Kristalliten verzehrt wird. In diesem Falle ist die freie Energie der Cellulose und die des Cellulosederivats vom Volumen unabhängig und es resultiert für die Gleichgewichtsbedingung eine Funktion, welche nur die Temperatur und die Konzentration des angewandten Reagens, etwa der Salpetersäure oder der Essigsäure, als Variable enthält. Man bekommt eine „Dampfspannungskurve" mit einem Freiheitsgrad entsprechend der Anwesenheit von zwei Komponenten und drei Phasen (Gasphase oder flüssige Phase, Cellulosekristallit, Celluloseesterkristallit). In diesem Falle müsste bei gegebener Temperatur das Überschreiten einer bestimmten Grenzkonzentration zur Folge haben, dass sich alle Cellulose in Ester verwandelt, während unterhalb dieser Konzentration aller Celluloseester regeneriert werden würde. Eine Durchmusterung des nicht sehr vollständigen quantitativen Tatsachenmaterials, das über die Veresterung und die übrigen Reaktionen der Cellulose vorliegt, erweckt den Eindruck, dass dieser Typ eine nur sehr untergeordnete Rolle spielt[1]).

2. Der „homogene Fall". Wenn die in das Gitter eintretende Säure sich durch Diffusion über den ganzen Mizell verteilt und unabhängig von der Eintrittsstelle bald hier, bald dort reagiert, so hängt die freie Energie des Celluloseesters von seiner Konzentration ab und wir erhalten um einen Freiheitsgrad mehr als früher. Es entspricht dies der Tatsache, dass jetzt nicht zwei getrennte kristallisierte Phasen, Cellulose und Celluloseester, nebeneinander vorhanden sind, sondern dass das Cellulosegitter quasi-homogen — im Umweg über einen Mischkristall — kontinuierlich in das Estergitter übergeht. Man erhält als Gleichgewichtsbedingung jetzt eine Gleichung von der Form

$$f(T, c_s, c_e) = 0,$$

c_s = angewandte Konzentration der Säure, c_e = Konzentration des entstandenen Esters, in der zwei variable Konzentrationen vorkommen: Zu einer bestimmten angewandten Säurekonzentration c_s stellt sich eine bestimmte Esterkonzentration c_e im Gleichgewicht ein und die Reaktion verläuft als ob das Reaktionsprodukt in der Cellulose homogen löslich wäre.

Es reagieren z. B. Lösungen der Celluloseester und -äther auf polarisiertes Licht so als ob die einzelnen Hauptvalenzketten für

[1]) Z. B. bei J. R. KATZ, Quellung I und II in den Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 1924 und 1925, sowie bei K. HESS, Chemie der Cellulose. S. 265 ff. 1928.

sich zur Wirkung kämen. Bekanntlich lassen sich nach einer von HUDSON[1]) aufgestellten Regel die Drehwerte von Mono- und Disacchariden in einzelne Inkremente zerlegen, aus denen sich additiv die Drehwerte errechnen lassen. So setzt sich z. B. die Drehung der Glucose zusammen aus einem für α- und β-Glucose gleichen Gliede, welches den Kohlenstoffatomen 2 bis 6 zukommt, und einem Gliede, welches dem 1-Kohlenstoffatom entspricht und welches, je nachdem es sich um α- oder β-Glucose handelt, entweder positiv oder negativ in die Summe der Inkremente eingeht.

Wenn diese Regel auch nur als eine erste Annäherung zu betrachten ist, so scheint ihr Geltungsbereich doch auch höhere Zucker, z. B. die BERTRANDsche Procellose zu umfassen. Wir können sie daher dazu benutzen, um die Drehung zu berechnen, welche eine aus Glucoseresten zusammengesetzte Kette zeigen würde. Zerlegt man β-Cellobiose und β-Glucose in die einzelnen Inkremente, wie es das

Fig. 4.

Schema der Fig. 4 andeutet, so findet man, dass sämtliche Inkremente der β-Glucose auch in der Cellobiose vorhanden sind und diese letztere ausserdem einen Glucoserest eingelagert enthält, der vollkommen einem in einer Kette mit β-1·4-Bindung befindlichen Glucoserest entspricht, wie wir ihn als Baustein in der Cellulose annehmen.

In der Tabelle 5 ist aus verschiedenen Disacchariden durch Subtraktion der Inkremente der entsprechenden Monosaccharide jedesmal der Wert für den β-1, 4-Glykosylrest berechnet.

Man erkennt, dass ein 2, 3, 6-Triacetyl-β-1, 4-Glykosylrest die spezifische Drehung von — 20° bis — 40° zeigen sollte. Gefunden ist für Triacetylcellulose $[\alpha]_D = -22°$ [in $CHCl_3$ [2])], was dafür spricht, dass tatsächlich alle Triacetylglykosylreste sich auswirken können. Dementsprechend sollte ein 2, 3, 6-Trimethyl-1, β—4-Glykosylrest eine Drehung von —15° bis — 25° zeigen, während $[\alpha]_D = -18{\cdot}44°$ [in H_2O] [3]) gefunden worden ist. Für Cellulose selbst berechnet sich eine Drehung, die zwischen 0° und + 30° liegt. Da Cellulose sich nicht in

[1]) C. S. HUDSON, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 462. 1917. [2]) Vgl. K. HESS, Buch. S. 392. [3]) Vgl. K. HESS, Buch. S. 431.

Tabelle 5.

Substanz	$[\alpha]_D$ in Grad	Mol. Drehung	Mol. Drehung	α_D berechnet
			2, 3, 6-Triacetyl-β-1, 4-Glucosylrest	
α-Oktacetylcellobiose	+ 42 ($CHCl_3$)	+285	—109	— 38
α-Pentacetylglucose	+101·6 ($CHCl_3$)	+394		
β-Oktacetylcellobiose	— 15 ($CHCl_3$)	—102	—117	— 40
β-Pentacetylglucose	+ 3·8 ($CHCl_3$)	+ 15		
α-Oktacetyllactose	+ 53 ($CHCl_3$)	+359	— 58	— 20
α-Pentacetylgalaktose	+107 ($CHCl_3$)	+417		
β-Oktacetyllactose	— 4 ($CHCl_3$)	— 27	—117	— 40
β-Pentacetylgalaktose	+ 23 ($CHCl_3$)	+ 90		
Heptacetyl-β-methyl-cellobiosid	— 26 ($CHCl_3$)	—169	—103	— 36
Tetracetyl-β-methyl-glucosid	— 18·2 ($CHCl_3$)	— 66		
			2, 3, 6-Trimethyl-β-1, 4-Glucosylrest	
Heptamethyl-β-methyl-cellobiosid	— 15·9 (H_2O)	— 72	— 29	— 15
Tetramethyl-β-methyl-glucosid	— 17·3 (H_2O)	— 43		
Heptamethyl-β-methyl-lactosid	+ 5·2 (H_2O)	+ 24	— 51	— 25
Tetramethyl-β-methyl-galaktosid	+ 30 (H_2O)	+ 75		
			β-1, 4-Glucosylrest	
α-Cellobiose	+ 72 (H_2O)	+246	+ 44	+ 27
α-Glucose	+111·2 (H_2O)	+202		
β-Cellobiose	+ 16 (H_2O)	+ 55	+ 23	+ 14
β-Glucose	+ 17·5 (H_2O)	+ 32		
β-Methylcellobiosid	— 18·5 (H_2O)	— 66	0	0
β-Methylglucosid	— 34·2 (H_2O)	— 66		
α-Lactose	+ 90 (H_2O)	+308	+ 49	+ 30
α-Galaktose	+144 (H_2O)	+259		
β-Lactose	+ 35 (H_2O)	+120	+ 26	+ 15
β-Galaktose	+ 52 (H_2O)	+ 94		

Wasser löst, lässt sich dies nicht nachprüfen, doch zeigt die Lösung in konzentrierter Salzsäure keine messbare Drehung[1]), was zu der Berechnung passen würde.

[1]) WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER, Berl. Ber. **46**, 2401. 1913. Z. physikal. Chem. **103**, 316. 1922.

In der Literatur liegen wirkliche Messungen über die Reaktionsweise der Cellulose nur wenige vor. Die bekannten Drehwertbestimmungen, die von MESSMER[1]) im HESSschen Laboratorium durchgeführt wurden, zeigen, dass bei der Bildung der Kupferoxydamincellulose der permutoide Reaktionstyp vorliegt. Es lässt sich aus dem dort gefundenen Verhalten der Cellulose nicht der Schluss ziehen, dass die Cellulose in dieser Lösung als monomeres Glucosan dispergiert ist, wohl aber unter gewissen plausiblen Voraussetzungen der Schluss, dass sie so reagiert als ob sie in dieser Weise dispergiert wäre, dass also jeder einzelne Glucoserest für sich allein zur Geltung kommt. Im Sinne unserer früheren Ausführungen ist eben das im Reaktionsmittel gequollene Mizell als eine quasi-homogene Phase zu bezeichnen. Die Drehwertsmessungen scheiden also als Argument für die niedrig-molekulare Struktur der Cellulose aus[2]).

Bei der Nitrocellulose sind es insbesondere die schönen Messungen von E. BERL[3]) über das Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Nitriersäure und den verschiedenen Nitrierungsstufen, welche für das Vorliegen dieser Verhältnisse sprechen, wenn es auch leider nicht möglich ist, aus ihnen Quantitatives etwa über die Gleichgewichtskonstante abzuleiten. Auch im Faserstoffinstitut sind von R. O. HERZOG[4]) solche Messungen durchgeführt aber noch nicht mitgeteilt worden.

5. Das pseudostöchiometrische Verhalten.

Bei den Reaktionen der Cellulose möchten wir noch auf einen Punkt hinweisen, der uns von Wichtigkeit zu sein scheint. Aus den Zahlen der Tabelle 4 ergibt sich, dass von den in der Cellulose enthaltenen Hydroxylgruppen ein grosser Teil in der Oberfläche des Mizells liegt. Wenn man Bündel von 40 bis 60 Glucoseketten von je 50 bis 80 Glucoseresten annimmt, was bei mässig abgebauten, ge-

[1]) Vgl. K. HESS und E. MESSMER, Berl. Ber. **54**, 834. 1921. **55**, 2438. 1922, sowie besonders E. MESSMER, Z. physikal. Chem. **126**, 369. 1927. Vgl. hierzu ferner L. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **115**, 269. 1921. Z. physiol. Chem. **152**, 183. 1926. K. F. HERZFELD, Z. physikal. Chem. **119**, 379. 1926. K. HESS, Die Chemie der Cellulose. S. 289ff. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928.
[2]) Deutet man die Ergebnisse dieser Drehwertbestimmungen aber doch im Sinne von HESS, so zeugen sie eindeutig für die Existenz eines Monosans und widersprechen der auf Grund der neueren Molekulargewichtsbestimmungen gemachten Feststellung, dass der Mikrobaustein der Cellulose ein Biosan sei. [3]) E. BERL, Z. angew. Chem. **41**, 130. 1928. [4]) Wir verdanken diese Kenntnis einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. R. O. HERZOG.

bleichten, gebeuchten und sonst vorbehandelten Cellulosen wohl das Richtige trifft, so liegen etwa 40 bis 50% der *OH*-Gruppen an der Oberfläche, die übrigen im Innern. Substanzen, die zwar die Möglichkeit haben, in die Hohlräume zwischen den Mizellen einzudringen, aber nicht in das Mizell selbst, werden mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche in Reaktion treten können. Hierdurch können bei Messung der Aufnahme gewisser Stoffe im Sättigungszustand manchmal stöchiometrische Verhältnisse vorgetäuscht werden, die ihren Grund nicht in dem Vorhandensein einer stöchiometrischen Verbindung, sondern in dem rationalen Verhältnis von Oberfläche und Inhalt haben. Diese Verhältnisse können sich auch dann aufdrängen, wenn die eindringende Verbindung zunächst an der Oberfläche fixiert wird und erst bei längerer Einwirkungszeit oder bei höherer Konzentration ins Innere vordringt. Wir halten es für möglich, dass die von Vieweg[1]) aufgefundenen und von Katz[2]) besonders eingehend diskutierten Verhältnisse bei der Einwirkung von Alkali auf Cellulose durch die eben geschilderten Umstände mitbestimmt sind. Auch das von Lieser[3]) kürzlich beschriebene stöchiometrische Verhältnis bei der Xanthogenatbildung muss erst von diesem Standpunkt aus diskutiert werden, bevor man es als Hinweis auf das Entstehen einer chemischen Verbindung annehmen kann. Das Ineinandergreifen der beiden erwähnten Reaktionstypen lässt jedenfalls sehr komplexe Verhältnisse voraussehen, die durch das Hinzutreten kinetischer Faktoren, der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den Mizellen und in das Innere der Mizellen noch unübersichtlicher gestaltet werden können.

6. Die Quellung der Cellulose.

Recht deutlich zeigen sich die beiden möglichen Reaktionstypen auch bei der Quellung. Die Quellung der Cellulose in Wasser, verdünnten Salzlösungen, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren ist im Sinne von J. R. Katz[4]) als intermizellar anzusprechen. Das Röntgenogramm bleibt in jeder Hinsicht erhalten[5]). Innerhalb der

[1]) W. Vieweg, Berl. Ber. **40**, 3876. 1907. **41**, 3269. 1908. **57**, 1919. 1924.
[2]) J. R. Katz im Hessschen Buch über Cellulose. S. 687ff. [3]) Lieser, Ann. **464**, 43. 1928. [4]) J. R. Katz, loc. cit. [5]) Bei der Einwirkung von Säuren kann beim Überschreiten einer gewissen Konzentration unter Umständen ein chemischer Abbau der Hauptvalenzketten und damit eine Verkürzung der Mizelle eintreten, die sich in einer Verbreiterung der diatropen Reflexionen bemerkbar macht. Ein solcher Effekt ist von uns bei acetylierter und hinterher wieder desacetylierter Ramie tatsächlich nachgewiesen worden.

Mizelle der nativen Cellulose ist der Zusammenhalt durch die hohe molekulare Kohäsion der freien Hydroxylgruppen offenbar so stark, dass ein Eindringen der Quellungsflüssigkeit nicht stattfindet. Greift man sich eine *OH*-Gruppe im Innern des Mizells heraus, so ist sie durch die in der Umgebung liegenden Hydroxylgruppen bzw. Brückensauerstoffe schon innerhalb des Gitters weitgehend „hydratisiert", so dass beim Quellen keine wesentliche Abnahme der potentiellen Energie mehr zu erwarten ist. Die Entropie allerdings würde hierbei vergrössert werden, doch reicht dieser Phasenvolumeinfluss offenbar nicht aus, um den für die Erweiterung des Gitters notwendigen Energiebetrag zu überwiegen.

Deckt man hingegen die Hydroxylgruppen im Mizell durch Veresterung, Verätherung oder Komplexbildung ab, so erreicht man in allen Fällen permutoide Quellbarkeit der Mizelle und das Röntgenogramm verschwindet bei der Quellung weitgehend[1]). Die Gitterkräfte sind jetzt so gelockert, dass die durch die Quellung eintretende Entropiezunahme den Ablauf des Vorgangs erzwingt. Es spricht manches dafür, dass in gewissen Fällen (sehr verdünnte Lösung, relativ hohe Temperatur, besonders starkes Quellungsmittel) auch bei der blossen Quellung bereits eine Längsteilung der Mizelle stattfindet, so dass man in der Lösung einen gewissen mizellaren Abbau der Cellulose feststellen kann. Man muss aber den chemischen Abbau der Mizelle durch Sprengen der glucosidischen Sauerstoffbrücke und die mizellare Zerteilung durch Abdeckung der Nebenvalenzen scharf auseinander halten. Der erstere ist irreversibel und bedingt wegen der Abnahme der Kettenlänge gleichzeitig eine Lockerung der mizellaren Struktur, der letztere ist in Lösung unter Umständen reversibel und erhöht die Reaktivität des Produktes ausserordentlich, ohne z. B. seine Festigkeit herabzusetzen.

Es ist kein Zweifel, dass das permutoide Verhalten auch bei biologischen Prozessen eine überragende Rolle spielt und dort vermutlich die Adsorptionsvorgänge wesentlich überwiegt, da anzunehmen ist, dass sich die organisierten Mizelle des Körpers in noch stärkerem Masse zur permutoiden Reaktion eignen als die hier besprochene Cellulosemizelle.

Diese Darlegungen lassen es verstehen, warum bei vielen Reaktionen der Cellulose so ausserordentlich komplizierte und verschiedenartige Verhältnisse vorliegen. Dies gilt vor allen Dingen für die Re-

[1]) Vgl. J. R. Katz, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 4, 194, 196. 1925.

aktionen, bei denen ein Abbau der Glucoseketten durch hydrolytische oder auch oxydative Spaltung eintreten kann.

Dass die Oxydation einer Glucosekette auch zu einer Spaltung quer zu den Hauptvalenzketten führen kann, ist chemisch durchaus verständlich. Es werden zunächst die nach aussen stehenden Kohlenstoffatome angegriffen und in Carboxylgruppen übergeführt werden; eine Sauerstoffbrücke, die in nächster Nachbarschaft den Carboxylrest enthält, wird durch die Neigung zur Lactonbildung sehr geschwächt sein und leicht in die bisher durch die Sauerstoffbrücke zusammen- gehaltenen Teile unter Umlagerung zerfallen.

Wenn nun ein spaltendes oder oxydierendes Mittel auf Cellulose einwirkt, so wird es von dem Verhältnis der örtlichen Reaktionsgeschwindigkeit zu der Diffusionsgeschwindigkeit abhängen, ob hauptsächlich an den Aussenrändern der Faser eine Zerschlagung in lauter kleine Bruchstücke eintritt, oder ob ein langsames Durchdringen und ein gleichmässiger Abbau durch das ganze Molekül sich vollzieht. Der letztere Fall ist kürzlich von KALB[1]) weitgehend realisiert worden, indem er eine in Kupferoxydammoniak gelöste Cellulose mit Kaliumpermanganat oxydierte. Hierbei waren die Vorbedingungen für eine permutoide Durchreaktion am ehesten gegeben, da ja die Mizelle in dieser Lösung stark gequollen sind und ihr festes Gittergefüge weitgehend eingebüsst haben. KALB erhielt auf diese Weise Polyglucuronsäuren, die unserer Meinung nach nichts anderes sind als Hauptvalenzketten, deren sämtliche 6-*C*-Atome in Carboxylgruppen übergeführt worden sind und die dann durch Spalten mit Säure sich in gewöhnliche Glucuronsäure überführen lassen[2]).

Der andere Grenzfall, nämlich ein Zerschlagen von der Oberfläche her, wird dann eintreten, wenn man eine möglichst wenig durchgequollene native Faser der Einwirkung von Oxydationsmitteln aussetzt. Dass die hierbei entstehende und als Oxycellulose häufig bezeichnete Substanz nicht einheitlich ist, hat besonders KURT HESS[3]) betont. Sie ist wahrscheinlich ein Gemenge kleinerer und mittlerer Bruchstücke mit wohl auch noch ganz unveränderten Cellulosemizellen. Ähnliche Betrachtungen gelten wohl auch für die meisten anderen Reaktionen der Cellulose; es würde zu weit führen, dies alles hier auszuführen.

7. Zur Identifizierung von Cellulosepräparaten.

In jeder Cellulose schwankt die Mizellgrösse um einen gewissen mehr oder weniger scharfen Mittelwert, und auch die Hauptvalenzketten einer Mizelle brauchen nicht alle genau dieselbe Länge zu besitzen. Man kann daher ein so heterogenes Gebilde nicht ohne weiteres

---

[1]) KALB, Berl. Ber. **61**, 1007. 1928. [2]) Wenn man möglichst homogene Verhältnisse erreichen will, ist es zweckmässig, bei sehr tiefer Temperatur zu quellen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit stark, die Diffusionsgeschwindigkeit nur wenig vermindert ist und dann zu erwärmen. [3]) K. HESS, Die Chemie der Cellulose. S. 455ff.

durch das Wort „Cellulose“ als chemisch einheitliche Substanz kennzeichnen. Es ist auch prinzipiell nicht möglich, zwei verschiedene Cellulosepräparate für chemisch identisch zu erklären, wenn man sich nicht bei dem Wort „Cellulose“ bloss auf die Bruttoformel beschränken und die ganze übrige Konstruktion des Gebildes ausser acht lassen will. Man kann immer nur von einer sehr grossen Ähnlichkeit oder einer „praktischen Identität“ sprechen, wenn zwei Präparate in den wichtigsten Eigenschaften übereinstimmen und muss sich darüber klar sein, dass man hier ähnliche Begriffe zu gebrauchen hätte, wie sie etwa in der Biologie zur Kennzeichnung zweier Exemplare derselben Gattung oder in der Mineralogie bei der Angabe zweier Exemplare derselben Gesteinsart üblich sind. Man wird hier auch den Ausdruck „identisch“ vermeiden und sagen, das vorliegende Individuum gehört in eine bestimmte Klasse von Gesteinen, die ihrerseits durch die wichtigsten Eigenschaften gekennzeichnet werden.

Diese wichtigsten Eigenschaften sind bei der Cellulose: Mizellgrösse, Mizellform, Gittertyp (nativ, mercerisiert usw.) und eventuell noch weitere Angaben über die Struktur der mizellaren Oberfläche, die Anwesenheit von Kittsubstanzen usw. Alle diese Grössen unterliegen aber kontinuierlicher Veränderung, wenn man das Präparat irgendwelchen Einwirkungen aussetzt und es ist daher sehr schwer zu sagen, von wann ab man ein Präparat nicht mehr als Cellulose, sondern als abgebaute Cellulose bezeichnen soll. Wir glauben, dass es nicht zweckmässig ist, sich unter diesen Umständen auf bestimmte abkürzende Ausdrücke wie α-Cellulose, β-Cellulose usw. zu sehr festzulegen, sondern dass es notwendig ist, in jedem einzelnen Fall den Sachverhalt möglichst genau durch Angabe der früher aufgezählten Grössen zu beschreiben[1]). Daneben wird man aber auch noch angeben müssen, ob Oxydationsprodukte oder anderweitig chemisch veränderte Mizelle dem in Frage stehenden Präparat beigemengt sind.

Die längliche Gestalt der Mizelle hat zur Folge, dass sie sich im mässig gequollenen Gelzustand durch Strömung oder Zug orientieren lassen, und zwar so vollständig, dass die von diesen Präparaten erhaltenen Diagramme zum Teil wesentlich schärfere Faserstruktur

[1]) Es ist möglich, dass zu einer bestimmten mittleren Hauptvalenzkettenlänge unter gegebenen Umständen (Lösungsmittel, Temperatur usw.) eine bestimmte mittlere Mizellgrösse sich gleichgewichtsmässig von selbst einstellt. Man würde die Angabe der letzteren dann ersparen können, wenn man über diese Häufungsvorgänge etwas Genaueres weiss.

zeigen als die Diagramme natürlicher Fasern. Die leichte Orientierbarkeit gibt ein bequemes Mittel an die Hand, um in einem gegebenen Präparat nachzuweisen, ob es aus Cellulose besteht oder nicht. Wir würden hierbei unter Cellulose ein Gebilde aus länglichen, orientierbaren Mizellen verstehen, die den gleichen Elementarkörper wie native Cellulose besitzen. Bekanntlich wurde wiederholt die Übereinstimmung von Debye-Scherrerdiagrammen dazu herangezogen, um über „Identität" von gewissen Produkten mit der Cellulose Schlüsse zu ziehen. Wir glauben nicht, dass man aus den üblichen Pulverdiagrammen, die man von solchen Präparaten erhält und die meist recht unscharfe Linien zeigen, ohne besondere Präzisionsaufnahmen irgend etwas Sicheres schliessen kann und möchten in solchen Fällen folgende, wesentlich schärfere Prüfung vorschlagen[1]).

Wenn man in einem gegebenen Präparat wissen will, ob es Cellulose ist oder nicht, dann acetyliere man es oder nitriere es, löse den Ester in Aceton oder Aceton-Alkohol, giesse aus der entstehenden viscosen Lösung einen Film und verstrecke

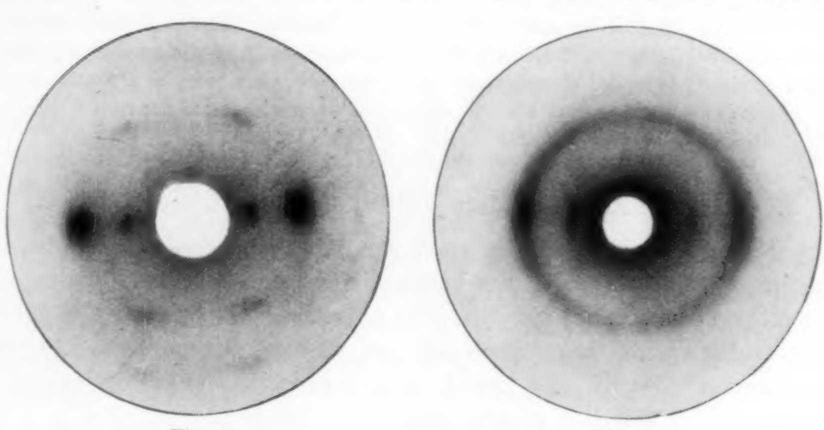


Fig. 5. Fig. 6.

diesen Film durch Dehnung oder spinne direkt aus der Lösung einen orientierten Faden. Den gestreckten Film oder den Faden verseife man dann und untersuche das entstandene Produkt röntgenographisch. Wenn man Cellulose oder ihren Ester vor sich hat, dann bekommt man auf diese Weise unter allen Umständen ein sehr gut orientiertes Faserdiagramm der nativen oder mercerisierten Cellulose, das so charakteristisch ist, dass eine Verwechslung mit dem Diagramm einer anderen Substanz völlig ausgeschlossen erscheint. Die Fig. 5 zeigt ein auf

[1]) Herr Prof. Herzog teilte uns freundlichst mit, dass er dieselbe Methode schon vor Jahren mit Erfolg verwendet habe.

diese Weise erhaltenes, sehr scharfes Faserdiagramm, bei dessen Herstellung von Zellstoff ausgegangen wurde, dessen Diagramm in Fig. 6 wiedergegeben ist. Die beiden Figuren zeigen deutlich, um wieviel schärfer man aus dem Diagramm 5 das Vorhandensein von Cellulose behaupten kann als aus dem Diagramm 6.

Wir haben diese Methode an einer grossen Reihe von natürlichen Cellulosen durchgeführt, die in nicht gut orientierter Form vorlagen und in allen Fällen Diagramme von fast vollständiger Orientierung erhalten. Eine uns von Herrn Prof. E. Schmidt freundlichst zur Verfügung gestellte biosynthetische Cellulose ergab bei der beschriebenen Behandlung ebenfalls das Cellulosefaserdiagramm, kann also wirklich als Cellulose bezeichnet werden.

Wir haben dieses Verfahren auch auf eine Reihe von Produkten angewendet, welche niederes Molekulargewicht besitzen (Cellobiose, Glucose usw.), sowie auf Präparate, die aus der Cellulose durch Acetolyse weitgehend abgebaut worden waren und in keinem einzigen Fall ein Cellulosefaserdiagramm erhalten. Aus derartigen Produkten lassen sich meist schon überhaupt keine Filme giessen. Wenn man aber, um diesem Mangel abzuhelfen, solche Substanzen in eine andere zähe — kein Röntgenogramm liefernde — Substanz einbettet und dann das geschilderte Verfahren durchführt, so erhält man immer nur Debye-Scherrerdiagramme. Eine gewisse Länge der Hauptvalenzketten aber, die eben hier die Orientierungsmöglichkeit bedingt, scheint uns ein charakteristisches Merkmal für das, was man als „Cellulose" zusammenfassend bezeichnen sollte, zu sein.

8. Über die Frage der kleinen Strukturelemente der Cellulose.

Neben dem von uns im vorstehenden ausführlicher begründeten Hauptvalenzkettenmodell wird insbesondere von K. Hess der Standpunkt vertreten, dass das gesamte experimentelle Material besser verständlich wird, wenn man annimmt, dass die Cellulose aus kleinen Bausteinen besteht, die durch ungewöhnlich starke Nebenvalenzen zu Mizellen zusammengehalten werden.

Als Argumente für die Existenz kleiner Grundbausteine führt Hess die Ergebnisse seiner Drehwertsmessungen an Kupferamin-Cellulose und seiner Molekulargewichtsbestimmungen an acetolysierter Cellulose an. Es ist bereits weiter oben (S. 136) gezeigt worden, dass die Ergebnisse der Drehwertsmessungen nichts darüber aussagen, ob die Cellulose in Kupferoxydaminlösungen aus voneinander unabhängigen Glucosanen besteht, und K. Hess selbst interpretiert seine Versuche auch an einer Stelle vorsichtiger und folgert[1]: „dass bei Gültigkeit des Massen-

[1]) In seinem Buch über Cellulose, S. 300, 2. Absatz.

wirkungsgesetzes die Cellulose mit dem Kupfer so reagiert als ob sie bis zu $C_6H_{10}O_5$ gelöst sei.“ Dieser Als-ob-Formulierung ist durchaus beizustimmen: Das Verhalten der Cellulose ist eine Folge des permutoiden Durchreagierens der Mizelle. Wenn an anderen Stellen[1]) behauptet wird, dass man aus denselben Experimenten mit Sicherheit auf die Molekülgrösse von $C_6H_{10}O_5$ schliessen könne, so ist dies durch die Drehwertsbestimmungen experimentell nicht begründet.

Uns scheint die Annahme kleiner Bausteine und ungewöhnlich starker Nebenvalenzkräfte auf grosse Schwierigkeiten zu stossen. Die gesamte Erfahrung macht es unwahrscheinlich, dass ein so kleines Molekül wie ein Glucosan so ungewöhnlich grosse Assoziationskräfte entfalten soll. Unlängst hat M. Dunkel[2]) für eine Reihe von Gruppen (CH_3, OH, NH_2 usw.) aus einem der ganzen organischen Chemie entstammenden Material die Grösse der Nebenvalenzwirkung — der sogenannten Molkohäsion — abgeschätzt. Es müsste als ein für die Polysaccharide besonders charakteristischer, zur Lösung der Celluloseschwierigkeit ad hoc erfundener Zug des Grundkörpers der Cellulose sein, in so ungewöhnlich hohem Masse zu aggregieren.

In der anorganischen Chemie liegen die Verhältnisse anders. Dort scheint es nach allem nicht berechtigt zu sein einen scharfen Schnitt zwischen Hauptvalenzen und Koordinationskräften zu machen. Die Arbeiten von Born, Fajans, Grimm, Goldschmidt, Haber u. a.[3]) haben gezeigt, dass die Stärke der Kraft, die von Ionen aufeinander ausgeübt wird, wegen der starken Verschiedenheit der Grösse und der Deformierbarkeit der Ionen in ausserordentlich grossen Grenzen schwanken kann. Dem entspricht, dass man bei heteropolaren Verbindungen ($NaCl$-Typ, CaF_2-Typ, ZnS-Typ usw.) bald hohe, bald niedrige Schmelz- und Verdampfungswärmen antrifft.

Bei den homöopolaren Verbindungen der organischen Chemie liegen die Verhältnisse übersichtlicher. Hier hat man die Hauptvalenzbindungen zwischen C einerseits, zwischen O, N und H andererseits, die alle in der Grössenordnung von 70000 cal liegen, und neben ihnen die van der Waalsschen Kohäsionskräfte, die sich im wesentlichen aus dem Dipol- (Multipol-) Charakter der Moleküle herleiten. Dank

[1]) Z. B. ebenfalls in seinem Buch über Cellulose, S. 594, ganz oben. [2]) M. Dunkel, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 42. 1928. [3]) Zusammenfassend am besten zu finden in den Vorträgen der Deutschen Bunsengesellschaft. München 1928. Z. Elektrochem. **34**, Heft 9, S. 426ff. 1928.

zahlreicher neuerer auf Debye zurückgehender Arbeiten[1]) kennt man diese Dipolmomente bereits bei vielen organischen Verbindungen. Sie sind alle etwa von derselben Grössenordnung (1 bis $6 \cdot 10^{-18}$). Es ist durchaus unwahrscheinlich, dass man einfache organische Verbindungen auffindet, bei denen sie wesentlich grösser sein werden als z. B. beim Formamid, beim Wasser oder bei der Blausäure und es ist nach diesen Erfahrungen und Anschauungen nicht gut vorstellbar, dass z. B. zwei isomere Glukosane voneinander grössenordnungsmässig verschiedene Momente haben sollten. Dem entspricht es auch, dass die Schmelz- und Verdampfungswärmen organischer, rein homöopolar aufgebauter Verbindungen in einem viel engeren Bereich liegen als die der heteropolaren Körper[2]). Die organischen Stoffe sind eben im wesentlichen immer wieder aus denselben Atomen aufgebaut, die Hauptvalenzbindung beruht immer auf dem Prinzip der antisymmetrischen Elektronenverknüpfung, und die van der Waalsschen Kräfte können dann im Rahmen der durch die spezielle Anordnung bedingten Ladungsverteilung im Molekül nur noch in einem verhältnismässig kleinen Bereich schwanken.

Aber selbst wenn man für die Cellulosechemie eine Ausnahme hiervon konzedierte, so scheint es uns für den organischen Chemiker schwer verständlich zu sein, dass auch nach Abdeckung sämtlicher Hydroxylgruppen durch Veresterung oder Verätherung gerade der Zusammenhalt in der Faserrichtung so gut wie unberührt bleiben sollte, obwohl er senkrecht hierzu wesentlich aufgelockert wird. Man muss den fraglichen Aggregationskräften nicht nur eine ungewöhnliche Stärke, sondern auch eine ganz definierte Richtung erteilen wenn man dies verstehen will und annehmen, dass sie von den übrigen Substitutionen des Moleküls so gut wie unabhängig sind. Und wenn man schon für die niedrigen Zucker, durch verschiedene Erfahrungen aus der Zuckerchemie ermutigt, solche anormal hohe Aggregationskräfte annehmen würde, so müsste man beim Kautschuk, wo

[1]) P. Debye, Physikal. Ztschr. **13**, 97. 1912. Hdb. d. Rad. **6**, 617. 1912. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 215. 1923; **49**, 1030. 1927. J. Errera, Physikal. Ztschr. **27**, 764. 1926. L. Ebert und H. v. Hasrel, Naturwiss. **15**, 699. 1926; Z. physikal. Chem. **117**, 430. 1925. J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928; **29**. 272. 1928. Besonders ausführliche Tabellen bei J. Estermann, Z. physikal. Chem. Abt. B. **1**, 141ff. 1928. [2]) Auch die Dichten dieser Substanzen liegen alle zwischen 0·5 und 1·8. Zum Schichtengitter des Graphits steigt die Dichte auf 2·3 zum Hauptvalenzgitter des Diamants auf 3·5 an.

dieselben Schwierigkeiten wie bei der Cellulose vorliegen, annehmen, dass auch der Isoprenrest ähnlich hohe Aggregationskräfte ausstrahlt, obwohl man sonst in der ganzen aliphatischen Chemie ein solches Verhalten niemals gefunden hat.

Die Hauptvalenzketten lassen dies alles viel einfacher und viel besser verständlich erscheinen; sie lösen die Schwierigkeit bei der Cellulose, beim Kautschuk, bei der Seide usw. durch ein einheitliches Prinzip, verwenden die nach Energie, Atomabstand und chemischem Charakter wohlbekannten Hauptvalenzen und die grössenordnungsmässig ebenfalls bekannten Kohäsions- oder Gitterkräfte und erklären das Verhalten dieser Stoffe in allen Einzelheiten durch eine quantitative Beschreibung der mizellaren Konstruktion.

Vorläufige Mitteilung.

Die Vereinigungsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen.

Von

Z. Bay und W. Steiner.

(Eingegangen am 8. 1. 29.)

Um den einfachsten Reaktionsmechanismus, den der Vereinigung zweier Atome, und die damit zusammenhängenden Fragen nach der Wirksamkeit von Dreierstössen genauer kennen zu lernen, haben wir die Vereinigungsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen gemessen.

Die Atome werden in üblicher Weise in der Entladung erzeugt und durch ein Rohr von 3 m Länge und 2·5 cm lichter Weite in konstantem Strome abgesaugt. An drei Stellen dieses Rohres waren in gemessenen Abständen Diffusionsspalte angebracht, an denen nach der Methode von WREDE[1]) die Wasserstoffatomkonzentration gemessen wurde. Der Abstand zwischen den Spalten I und II betrug 51 cm, zwischen II und III 95 cm. Die Strömungsgeschwindigkeit berechneten wir aus dem gemessenen, von der Pumpe in der Zeiteinheit herausbeförderten Volumen. Da die Messgenauigkeit nicht sehr gross ist, werden sechs bis acht Messungen, die gleichzeitig an den drei Diffusionsspalten vorgenommen wurden, zu einem Versuchsresultat vereinigt. Der katalytische Einfluss der Wand wurde durch H_2O-Dampfzusatz möglichst herabgedrückt. Wir erhielten das folgende Ergebnis:

Versuchsnummer	Druck in Millimeter Hg	Lineare Strömungsgeschwindigkeit cm/sec	Prozent H an den Spalten		
			I	II	III
3	$1 \cdot 10^{-1}$	41	62	48	22
4	$2 \cdot 10^{-1}$	46·5	36	19	8
5	$2 \cdot 10^{-1}$	42	35	16	4
6	$2 \cdot 10^{-1}$	42	40	19	6
7	$1 \cdot 10^{-1}$	25·5	48	33	5

Trägt man die Zeit als Abszisse und die Konzentration in Prozent H als Ordinate auf, so erhält man bei dem kleineren Druck gerade Linien, bei dem höheren gekrümmte Kurven. Aus den Versuchen bei höherem Druck ($2 \cdot 10^{-1}$ mm Hg) lässt sich für die Konzentration

[1]) F. WREDE, Z. Instrumentenkunde 48, 201. 1928.

von 35% Wasserstoffatomen eine **mittlere Lebensdauer** (Halbwertszeit) τ von 1 sec entnehmen. Dieser direkt gemessene Wert befindet sich in Übereinstimmung mit dem von BONHOEFFER[1]) aus chemischen Reaktionen der Wasserstoffatome erschlossenen Werten. Er entspricht grössenordnungsmässig der Lebensdauer, die man bei Annahme von Dreierstössen theoretisch zu erwarten hat. Die genauere Analyse der Messungen lässt aber vermuten, dass dieser Wert für die **homogene** Gasreaktion nur eine **untere Grenze** darstellt und noch durch überlagerte Wandreaktionen gefälscht ist. Vor allem dürfte auch der sonst nicht erklärbare geradlinige Verlauf der Kurven bei niederem Druck durch spezielle Annahme über die Wirkung der Wand eine Deutung finden. Durch im Gang befindliche Versuche mit wesentlich grösserer Strömungsgeschwindigkeit und verbesserter Messmethode sollen diese Vermutungen noch weiter geprüft werden.

Es ist zu hoffen, dass man hierbei auch einen Einblick in den Übertragungsmechanismus beim Dreierstoss erhält. Sollte nämlich die als Schwingungsenergie vorhandene Vereinigungswärme wieder bevorzugt in Schwingungsenergie eines anderen H_2-Moleküls übertragen werden, statt als kinetische Energie sowohl durch ein H-Atom wie durch ein H_2-Molekül abgeführt zu werden, so müsste die Reaktion autokatalytisch sein. Dies würde sich bei Ausdehnung der Messungen auf einen grösseren Konzentrationsbereich in der Gestalt der Reaktionskurve bemerkbar machen.

[1]) K. F. BONHOEFFER, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 215. 1927.

Physikal.-Chemisches Institut der Universität Berlin.

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits **auf dem Manuskript** zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen Blättern**. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7a.

Über monochromatische Lichtfilter. II.

Zur Anwendung des Spektrodensograph von Goldberg.

Von

E. Elvegård, Herbert Staude und Fritz Weigert.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 28.)

Die früher beschriebene Anordnung zur Erzeugung starken monochromatischen Lichts nach dem Prinzip der Monochrome von CHRISTIANSEN wurde durch Anwendung des Autokollimationsprinzips verbessert. Die Messungen der Reinheit des Lichts mit Hilfe des Spektrodensographen von GOLDBERG ergaben die Brauchbarkeit der neuen Anordnung.

Vor kurzer Zeit wurde eine einfache Anordnung angegeben[1]), mit der es möglich ist, aus einer Lichtstrahlung mit kontinuierlichem Spektrum beliebig enge Spektralgebiete lichtstark auszublenden, wie sie für photochemische Versuche erforderlich sind. Die Methode beruht auf dem Prinzip der „Monochrome" von CHRISTIANSEN[2]), und zwar wurde optisches Glas in Pulverform verwendet, das sich in einer organischen Flüssigkeit (Methylbenzoat) befand. Das Gemisch lässt bei verschiedenen Temperaturen immer nur das enge Spektralbereich geometrisch unverändert hindurch („Filterlicht"), für das die Brechungsexponenten des Glases und der Flüssigkeit gleich sind. Alle anderen Spektralbereiche („filterfremdes Licht") werden diffus zerstreut. Die Küvette mit der Mischung wurde nicht einfach wie ein gewöhnliches Farbfilter in den zu reinigenden Strahlengang eingeschaltet, sondern es mussten optische Anordnungen verwendet werden, der eigentliche „Filterkondensor" und eine „Filterblende", mit denen die Isolierung des Filterlichts erreicht werden kann. An die I. Mitteilung und die Figuren schliesst sich die vorliegende direkt an.

Die der I. Mitteilung beigegebene Spektralaufnahme (Fig. 5) zeigte, dass besonders im kurzwelligen Spektralgebiet die Reinigung des Lichtes schon eine recht gute ist. Im Rot jedoch, das für unsere photochemischen Versuche erforderlich war, brauchten wir eine noch weitergehende Reinigung, was auf folgende sehr einfache Weise erreicht wurde. Man bringt in der Ebene der Filterblende F.B. (Fig. 4

[1]) F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Chem. **130** (Cohenfestband), 607. 1927. [2]) C. CHRISTIANSEN, WIED. Ann. Phys. **23**, 298. 1884. **24**, 439. 1885.

und 6 der I. Mitteilung) einen Spiegel an und lässt die gereinigte Strahlung noch einmal den Filterkondensor passieren. Durch einen unter 45° geneigten Spiegel bildet man dann die erste Filterblende F.B.1 seitlich in einer zweiten Filterblende F.B.2 ab (Fig. 1).

Nach der Formel auf S. 612 der I. Mitteilung ist das Verhältnis von Filterlicht I zu filterfremdem Licht I' gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{I}{I'} = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{4 f^2}{O}.$$

Es bedeuten f die Brennweite des Filterkondensors und O die Oberfläche der leuchtenden Fläche, die in dem vorliegenden Falle durch eine Blende dargestellt wird, die in natürlicher Grösse in der

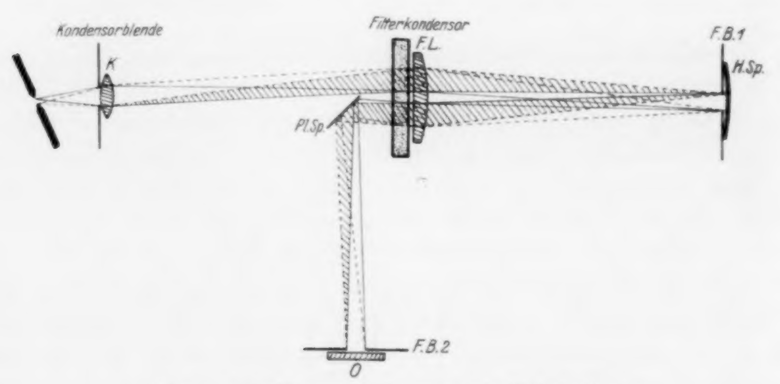


Fig. 1. Christiansenfilter mit Autokollimation.

Spiegelblende F.B.1 und dann noch einmal in der Filterblende F.B.2 abgebildet wird. α gibt den Bruchteil des Filterlichts in der Lichtquelle an, und β, ein Streuungsfaktor, wächst mit dem Unterschied der Brechungsexponenten von Glas und Flüssigkeit, also auch mit dem Wellenlängenabstand vom Spektralgebiet des Filterlichts. Bei der hier angewendeten Autokollimation ist die Reinheit

$$\frac{I}{I'} = \alpha \beta^2 \frac{16 f^4}{O^2}.$$

Falls man die Strahlung n mal durch einen Filterkondensor gehen lässt, was prinzipiell immer möglich ist, ist die Reinheit

$$\left(\frac{I}{I'}\right)_n = \alpha \left(\beta \frac{4 f^2}{O}\right)^n.$$

Die hier angegebene optische Anordnung ist viel günstiger, als etwa eine einfache Vergrösserung der Schichtdicke des Filters. In diesem Falle würde lediglich der Faktor β wachsen.

Bei der praktischen Durchführung der Autokollimation hat sich die Anordnung der Fig. 1 am besten bewährt, die der Fig. 6 in der I. Mitteilung entspricht. Als Lichtquelle wurde eine Kohlenbogenlampe verwendet, deren Lichtbogen durch den Quarzkondensor K auf der einen Seite der Filterkondensors abgebildet wurde. Er wurde einfach durch eine einzige aussen am Thermostaten angebrachte Linse (b in Fig. 3 der I. Mitteilung) gebildet, die eine am Quarzkondensor angebrachte Blende von 5 mm in natürlicher Grösse auf der gut geschwärzten Spiegelblende F.B. 1 abbildete. Als Hohlspiegel wurde ein gewöhnliches Brillenglas verwendet, das durch Kathodenzerstäubung versilbert war[1]). Das Brillenglas hat vorteilhaft einen Krümmungsradius der doppelten Brennweite des Filterkondensors (in unserem Fall ein Brillenglas von —2·25 Dioptrien). Der Hohlspiegel bildet den Lichtbogen nach der ersten Filterreinigung auf der anderen Seite des Filterkondensors ab (Fig. 1) und die Strahlung wird dann von dem im Wasserbad befindlichen Planspiegel *PlSp* seitlich abgelenkt, so dass auf der Filterblende F.B. 2 das Bild der Kondensorblende nach doppelter Reinigung entsteht. Hierzu muss natürlich das Wasserbad auch seitlich mit einer wassergefüllten Aussenküvette versehen sein, wie sie in Fig. 2 und 3 der I. Mitteilung abgebildet ist[2]). Das Wasserbad enthielt in unserem Falle noch einen Rührer und ein in $^1/_{10}$° geteiltes Thermometer zwischen zwei hintereinander aufgestellten Filterküvetten von je 7 mm Schichtdicke. Zur schnelleren Einstellung verschiedener Temperaturen waren zwei dünne Küvetten vorteilhafter als eine dicke. Die Temperatur, die meistens in der Nähe der Laboratoriumstemperatur lag, wurde durch zeitweilige elektrische Heizung und Zufliessen von Wasser konstant gehalten. Automatisch lässt es sich natürlich mit jedem Thermoregulator erreichen, der für tiefere Temperaturen als die Laboratoriumstemperatur, wie sie im langwelligen Rot erforderlich sind, nach Foote[3]) oder nach Čupr[4]) ausgebildet sein könnte.

Die ganze Anordnung ist mit ebenso einfachen Hilfsmitteln zusammen zu stellen, wie die früher beschriebene, ergibt aber eine sehr viel bessere Reinigung des Lichts. Die Einstellung der Blenden erfolgt ohne die Filter. Die Spiegelblende F.B. 1 steht richtig, wenn das Bogenbild auf dem Filterkondensor in gleicher Grösse neben dem direkten vom Kondensor entworfenen Bild steht, und wenn ohne den Ablenkungsspiegel die Spiegelblende wieder in der Kondensorblende abgebildet wird. Bei dieser Anordnung findet die Autokollimation, abgesehen von den normalen Verlusten durch Reflexion und Streuung, ohne weiteren Lichtverlust statt, was bei Verwendung der Anordnung Fig. 4 der I. Mitteilung nicht der Fall wäre.

Eine dritte und vierte Filterreinigung liesse sich leicht mit einem zweiten Filterkondensor erreichen, der normal zum ersten im Thermo-

[1]) Herrn Dr. Richter sprechen wir für die Ausführung der Versilberung unseren besten Dank aus. [2]) Vgl. Weigert, Optische Methoden der Chemie. S. 49. Leipzig 1927. [3]) Foote, Z. physikal. Chem. 33, 740. 1900. Ostwald-Luther, 4. Aufl., S. 132. [4]) V. Čupr, Z. Elektrochem. 34, 679. 1928.

staten angebracht ist. Diese weitgehende Reinigung war für die beabsichtigten Versuche nicht erforderlich.

Zur Ausmessung der Reinheit des Filterlichts wurde in der I. Mitteilung ein kleiner Gitterspektrograph mit einem geeichten und mit Marken versehenen Goldbergkeil vor dem Spalt verwendet (Fig. 5). Es wird dies auch bis auf weiteres die einfachste, wenn auch nicht

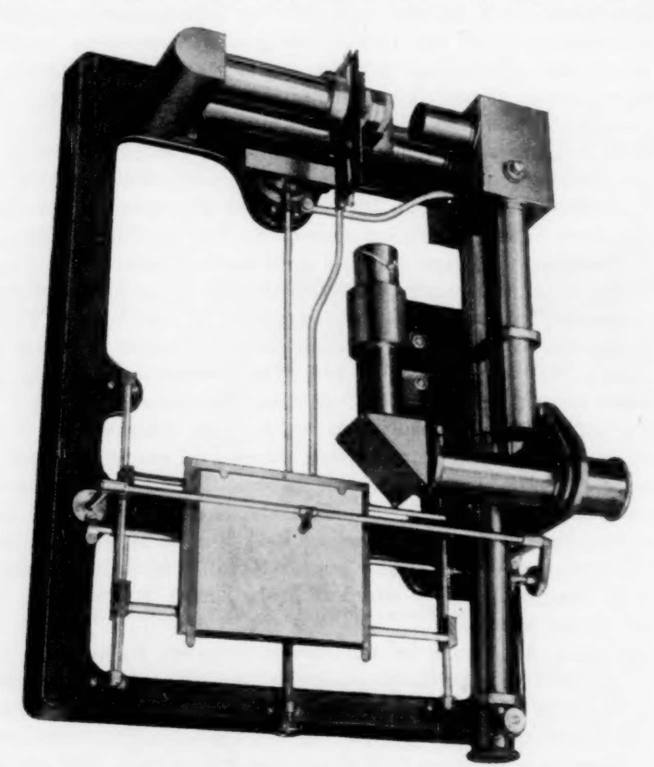


Fig. 2. Spektrodensograph (Gesamtansicht).

sehr genaue Methode sein. Eine vollständige Ausphotometrierung der Filter in den verschiedenen Spektralgebieten, etwa mit dem Spektralphotometer nach König-Martens würde wochenlang dauern.

Wir hatten nun das Glück, dass uns eines der ersten Exemplare des Spektrodensographen von Goldberg durch die Zeiss-Ikon A.G., Dresden, zur Verfügung gestellt war[1]). Das Instrument wurde zur

[1]) E. Goldberg, Melliands Textilberichte, Nr. 5. 1927. Weigert, Optische Methoden der Chemie. S. 201. F. Rinne und S. Roesch, Neues Jahrbuch der

schnellen Ausmessung der Extinktionskurven von Farbstoffen und zur Untersuchung von Oberflächenfarben von GOLDBERG nach früheren gemeinsamen Vorarbeiten mit A. CALLIER konstruiert. Wir verwendeten es zur Ausmessung unserer Filter, was im Prinzip auf die Bestimmung der spektralen Intensitätskurve einer Lichtquelle heraus-

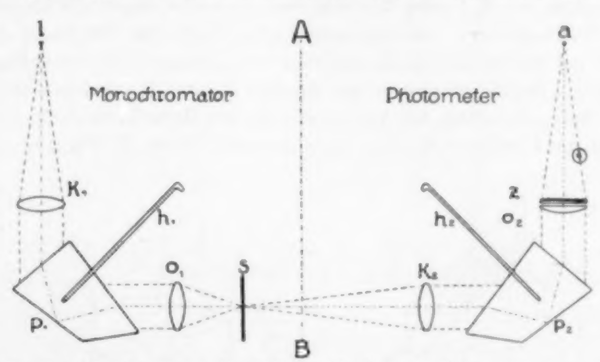


Fig. 3. Spektrodensograph. Schematischer Strahlengang von oben.

kommt, wofür das Instrument bis jetzt noch nicht verwendet wurde. In der Tat konnte die vollkommene Durchmessung unserer Filter, wie sie in dem Diagramm (Fig. 10) wiedergegeben ist, in weniger als 1 Stunde durchgeführt werden. Wir sehen hierin eine so ausserordentliche Verbesserung der dem Chemiker und Physiker zur Verfügung stehenden optischen Hilfsmittel, dass eine nochmalige kurze Beschreibung des Spektrodensographen an dieser Stelle berechtigt erscheint.

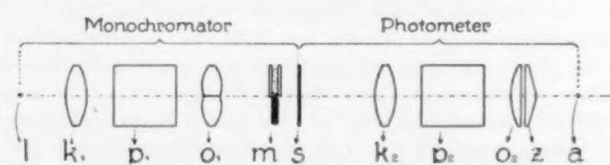


Fig. 4. Spektrodensograph. Schematischer Strahlengang von der Seite.

Der Spektrodensograph ist (ohne den Schutzkasten) in Fig. 2, das Prinzip in den Figg. 3 bis 9 dargestellt. Aus Fig. 3 geht hervor, dass ein lichtstarker Monochromator (links) mit kurzbrennweitigen Linsen K_1 und O_1 mit einem Spektralphotometer mit Objektiven längerer Brennweite K_2 und O_2 also grösserem Auflösungsvermögen, vereinigt ist. Wir haben also einen Doppelmonochromator mit

---

Mineralogie, Beilage, **57**, Abt. A, 826. 1928. Der Zeiss-Ikon A.G., Dresden, sprechen wir für ihr Entgegenkommen unseren besten Dank aus. Die Klischees zu den Figg. 2 bis 4 und 6 bis 9 sind der Veröffentlichung von GOLDBERG entnommen.

zwei Prismen von 90° Ablenkung vor uns, der eine sehr gute Reinigung des Lichts ermöglicht[1]). Mit dem Monochromator werden in der Spaltebene S des Spektralphotometers mit Hilfe der Doppellinse O_1 (Fig. 4 und 5) zwei lichtstarke Spektren der Lichtquelle erzeugt (Fig. 5). Die Zeiss-Ikon A. G. gibt dem Instrument eine Wolframpunktlampe mit. Die Verwendung einer Bandlampe, die mit herunter transformiertem Wechselstrom betrieben wird, oder einer hochkerzigen Nitraprojektionslampe, scheint aber Vorteile vor der recht empfindlichen Punktlampe zu haben. Wir benutzten eine Osram-Heimkinolampe für 100 Watt, die mit ihrer Röhrenform gut in das für die Lichtquelle vorgesehene Gehäuse hereinpasst. Die beiden Spektren liegen vor den beiden Spalten S_1 und S_2 des Spektralphotometers (Fig. 5), die also gleichzeitig die Austrittsspalte des Monochromators sind. Vor dem oberen Spektrum 1 befindet sich die absorbierende Schicht M (Fig. 4 und 5), vor dem

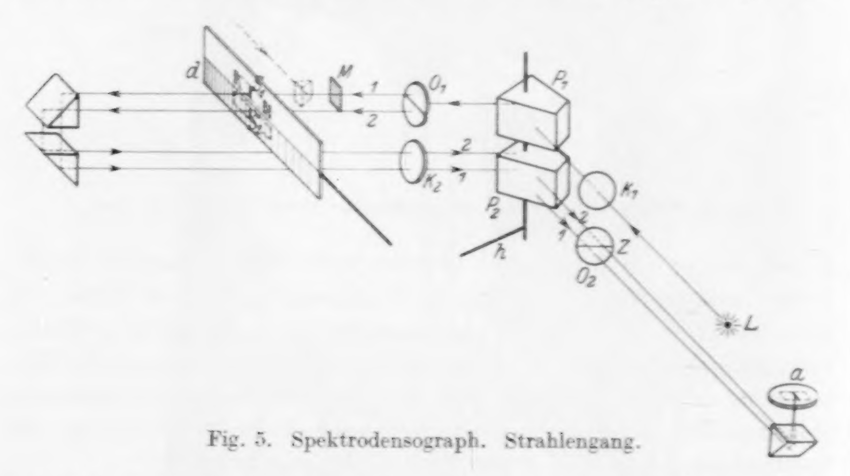


Fig. 5. Spektrodensograph. Strahlengang.

unteren 2 ist ein Graukeil d nach GOLDBERG verschiebbar (Fig. 5). Die beiden Spalte des Spektralphotometers werden mit Hilfe des Zwillingsprismas z auf der Objektivlinse O_2 (Fig. 4 und 5) in üblicher Weise in einem gemeinsamen Okularspalt bei a abgebildet, so dass ein an dieser Stelle befindliches Auge die beiden Hälften des Zwillingsprismas monochromatisch von den beiden Vergleichslichtern erleuchtet sieht. Durch Verschiebung des Graukeils kann auf Gleichheit mit dem durch die unbekannte Substanz geschwächten Licht eingestellt werden.

Die Anordnung wird dadurch besonders kompendiös, dass der Strahlengang in der Ebene A (Fig. 3) mit Hilfe von zwei Reflexionsprismen zusammengeklappt ist [Fig. 5[2])]. Dadurch kommen die beiden Prismen P_1 und P_2 übereinander zu liegen, und sie können durch eine gemeinsame Drehachse auf die verschiedenen Spektralgebiete eingestellt werden. Dies geschieht durch einen an dieser Achse angebrachten

[1]) WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. S. 93. [2]) In Fig. 5 ist der Strahlengang vereinfacht gezeichnet: Von der Lichtquelle L bis zur Doppellinse O_1 als ein Strahl, von da bis zum Zwillingsprisma Z als zwei Strahlen *1* und *2*, die sich dann wieder im Austrittsspalt a vereinigen.

Fühlhebel h und den Zahntrieb n_1, wie er in Fig. 6 wiedergegeben ist. Gleichzeitig wird dadurch in horizontaler Richtung die Schreibtafel r bewegt, die ausserdem nach Fig. 7 in senkrechter Richtung durch den Trieb n_2 mit dem Graukeil d ge-

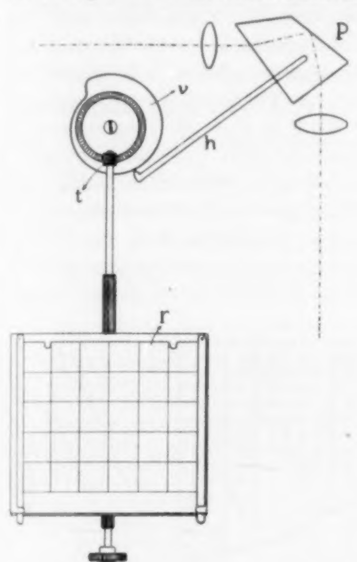


Fig. 6. Spektrodensograph. Zahntrieb zur horizontalen Verstellung der Schreibtafel und der Prismen.

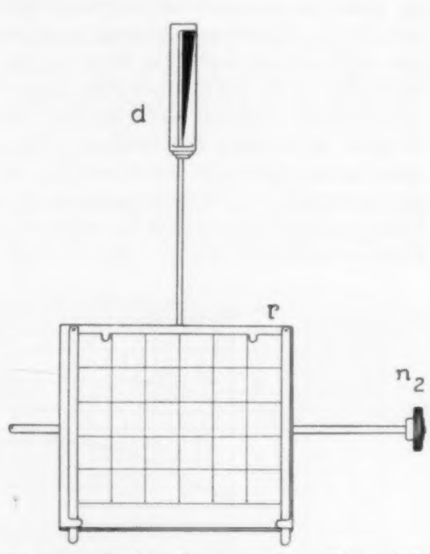


Fig. 7. Spektrodensograph. Zahntrieb zur vertikalen Verstellung der Schreibtafel und des Goldbergkeils.

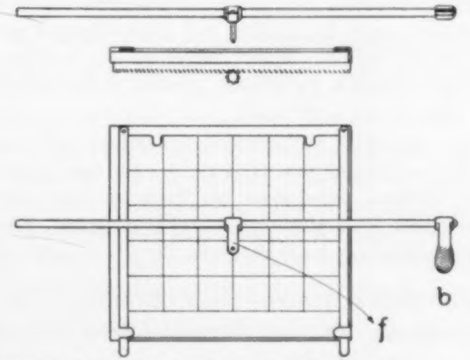


Fig. 8. Spektrodensograph. Schreibtafel und Schreibstift von vorn und von oben.

meinsam bewegt werden kann. In der Nähe des Auges des Beobachters befindet sich die Drucktaste b eines Registrierstifts f (Fig. 2 und 8), mit dem ein Eindruck auf einem Registrierblatt gemacht wird, sowie man Gleichheit der Photometerfelder beobachtet.

Der Gang einer Messung ist der folgende: Man verschiebt zuerst die Schreibtafel mit n_1 nach rechts, wodurch das äusserste Rot im Okularspalt erscheint, dann mit n_2 den Keil mit der Schreibplatte in senkrechter Richtung bis zur Gleichheit der beiden Photometerfelder und drückt die Schreibtaste. Dann stellt man auf ein benachbartes Spektralgebiet und wieder auf Gleichheit ein usw., bis man das vollständige Extinktionsspektrum nach Fig. 9 erhalten hat. Es ist sehr angenehm, dass automatisch durch die Kurve v (Fig. 6) für den Fühlhebel das prismatische Spektrum in das Normalspektrum umgewandelt wird, so dass die Diagramme unmittelbar zu verwerten sind. Weitere Justierungen sind dem Benutzer überlassen. So muss man zuerst die Lichtquelle einstellen, bis beide Photometerfelder ohne absorbierende Substanz bei Einstellung des Keils auf grösste Durchlässigkeit gleich hell erscheinen. Um Reflexionsverluste zu eliminieren, bedeckt der Keil nur die eine Hälfte einer Glasplatte (Fig. 5), während die unbelegte andere sich vor dem anderen Photometerspalt verschiebt. Die Prüfung, ob die Lage des Registrierpapiers richtig

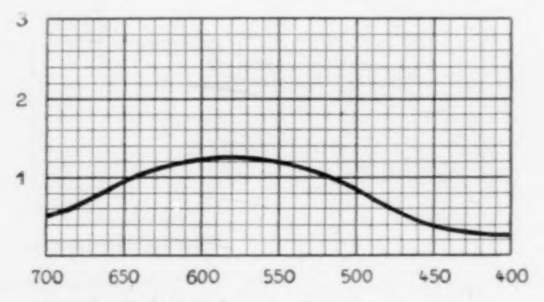


Fig. 9. Beispiel eines Spektrodensogrammes.

ist, wird mit einer Hilfslichtquelle mit Linienspektrum (Quecksilberlampe, Amalgamlampe usw.) ausgeführt, deren Lichtstrom mit einem Spiegel in einen der Photometerspalte geleitet wird (Fig. 5). Man beobachtet das Erscheinen der Linien im Austrittsspalt mit einer kleinen Lupe und justiert, falls dann nicht die richtige Wellenlänge unter dem Schreibstift steht, mit einer kleinen Justierschraube den Fühlhebel h (Fig. 6). Die nicht vollkommen neutralgraue Färbung des Graukeils nach Goldberg muss auf Grund einer Eichkurve, die dem Instrument beigegeben wird, berücksichtigt werden. Man kann die Eichung auch selbst ausführen, indem man eine gut bekannte Normallösung[1]) ausphotometriert. Kleine Abweichungen kommen nur in den Endfarben des Spektrums vor.

Für die Ausmessung unserer monochromatischen Filter musste die gereinigte Strahlung, die die Filterblende F.B. 2 (Fig. 1) passiert hat, mit Hilfe eines kleinen Spiegelprismas, das in Fig. 5 angedeutet ist, in den oberen Spalt des Spektralphotometers eingeleitet werden.

[1]) F. Weigert, Berl. Ber. 49, 1513. 1916. Optische Methoden der Chemie. S. 221 (äquimolekulare Mengen von K_2CrO_4 und $CuSO_4$ in zweifach normaler wässeriger Ammoniaklösung).

Da dieser Spalt in dem Austrittsspalt des Photometers und also auch in der Pupille des Auges abgebildet wird, muss auf ihm die Lichtquelle selbst, nicht etwa die Kondensor-, Spiegel- oder Filterblende abgebildet werden, um ein gleichmässig erleuchtetes Photometerfeld zu erhalten. Es wurde deshalb unmittelbar hinter der Filterblende eine Zusatzlinse angebracht (vgl. auch *b* in Fig. 4 der I. Mitteilung), mit der das Bild der Lichtquelle auf dem Spektralphotometerspalt entworfen wurde. Ausserdem musste bei der Messung unserer Filter die Lichtquelle dieselbe Energieverteilung haben, wie die Vergleichslichtquelle im Monochromator des Spektrodensograph. In beiden Fällen wurden daher Nitra-Heimkinolampen für 100 Watt und 110 Volt be-

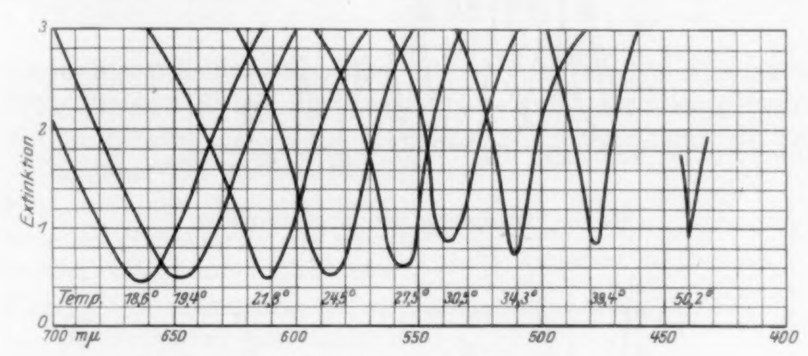


Fig. 10. Spektrodensogramm für die Christiansenfilter.

nutzt, die an der 220-Volt-Leitung hintereinandergeschaltet waren. Spannungsschwankungen wurden dadurch weitgehend unschädlich gemacht.

Als Filterglas wurde Prismenkron für Feldstecher von Schott u. Gen., Jena, in fein gepulverter Form (vgl. die I. Mitteilung, S. 609) in Methylbenzoat verwendet[1]). Die Mischung wurde in zwei Küvetten von 7 mm Schichtdicke gefüllt, die in einem Abstand von 1 cm hintereinander durchstrahlt wurden. Das Thermometer war zwischen den beiden Filtern angebracht (vgl. S. 151). Die Brennweite des Filterkondensors betrug 20 cm, der Durchmesser der Blenden 0,5 cm.

In Fig. 10 ist die direkte Registrierkurve für verschiedene Filtertemperaturen wiedergegeben. Die mit der Abszissenachse zusammenfallende untere Linie wurde ohne eingeschaltetes Filter aufgenommen. Die Extinktionen sind aus den Ordinatendifferenzen zu ermitteln.

---

[1]) Für die Überlassung des Glases sprechen wir dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. unseren besten Dank aus.

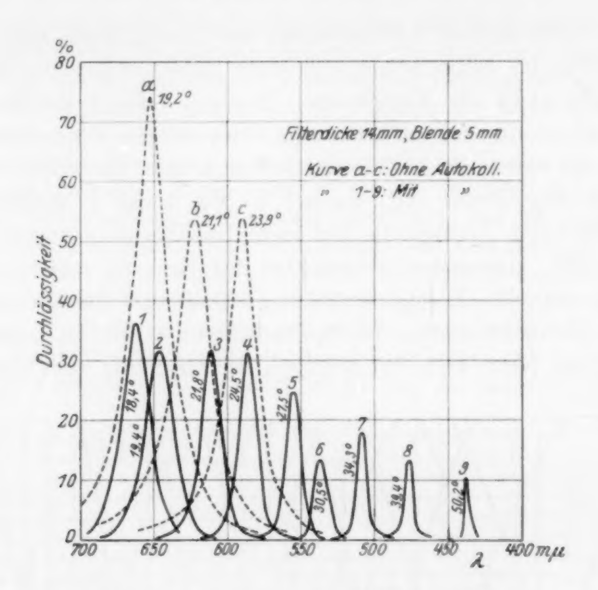


Fig. 11. Transparenz der Christiansenfilter.

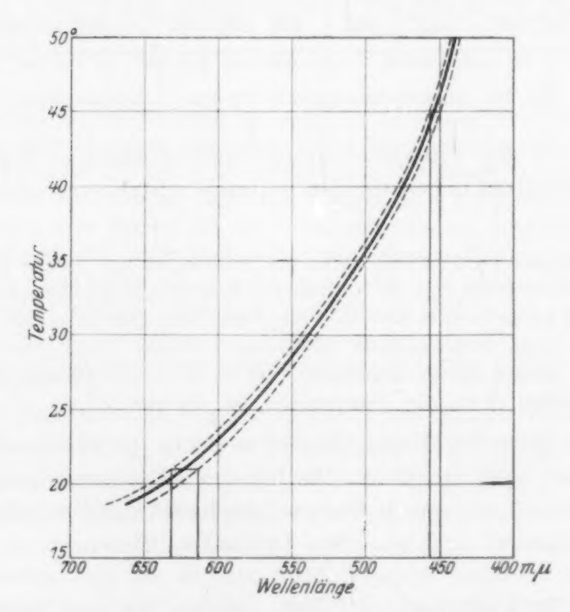


Fig. 12. Farbe und Reinheit der Filter bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 1.

Kurve Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	Temperatur Grad C	Im Maximum		1/2-Wertsbreite		1/10-Wertsbreite	
		λ mμ	Transp. Prozent	Grenzen mμ	Breite mμ	Grenzen mμ	Breite mμ
1	18·6	664	36·3	652—674	22	640—687	47
2	19·4	647	31·6	635—658	23	624—674	50
3	21·8	612	31·6	614—629	15	595—630	35
4	24·5	587	31·1	579—594	15	573—604	31
5	27·5	556	24·5	550—562	12	544—568	24
6	30·5	538	13·5	531—543	12	525—548	23
7	34·3	510	17·8	506—513	7	502—517	15
8	39·4	478	13·2	475—482	7	472—487	15
9	50·2	440	10·5	437—441	4	432—442	10

Hiernach wurde das Diagramm (Fig. 11) für die Transparenz der Filter (die gestrichelten Kurven sind ohne Autokollimation gemessen) und die Tabelle 1 berechnet. Sie enthält die Temperaturen, die Lage der Maxima, die Transparenz im Maximum, die Halbwertsbreiten und die Spektralbreite, bei der die Durchlässigkeit auf ein Zehntel des Maximums gesunken ist.

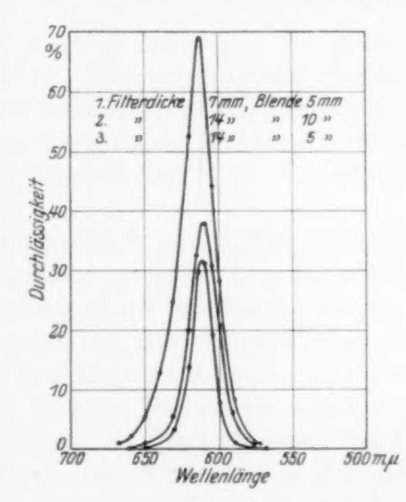


Fig. 13. Reinheit der Filter bei verschiedenen optischen Bedingungen.

Die Reinigung des Lichts ist also mit der Autokollimation recht bedeutend[1]). Die Durchlässigkeit im Rot, für welche Farbe die Christiansenfilter hauptsächlich in Frage kommen, beträgt 30 bis 40%. Es folgt aus den Dispersionskurven des Glases und des Methylbenzoats, dass die Filter im kurzwelligen Gebiet immer reiner, aber auch weniger durchlässig werden. Die Abweichungen bei Kurve 6 sind wahrscheinlich auf nicht ganz gleichmässige Temperatur in den beiden Filtern zurückzuführen. Aus Fig. 12 kann man für unsere Filter die Lage des Maximums (Mittel-

[1]) Die maximale Durchlässigkeit gewöhnlicher Farbfilter ähnlicher Reinheit, die aus Farbgläsern, Farbstoffen usw. kombiniert sind, beträgt selten mehr als 5% (vgl. Z. physikal. Chem. **100**, 556, Fig. 10. 1921).

linie) und die Halbwertsbreite eines Filters bei beliebiger Temperatur erkennen.

Aus den drei Kurven der Fig. 13 ist ersichtlich, wie sich die Transparenz und Reinheit der Filter bei veränderter Filterdicke und Blendendurchmesser verändern. Diese Unterschiede machen es zunächst noch unmöglich, die optischen Eigenschaften der Filter vorauszusagen, so dass es dem Benutzer überlassen bleibt, durch Probieren die für die beabsichtigten Versuche optimalen Bedingungen herauszufinden. Denn ebenso wie bei Verwendung eines Prismen-Monochromators, müssen auch bei den Christiansenfiltern immer Kompromisse zwischen Reinheit und Lichtstärke des Filterlichts getroffen werden.

Das Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. hat sich bereit erklärt, eine grössere Menge gleichmässig gekörnten Glases in Vorrat zu halten und auch die fertigen Filter in verschmolzenen Küvetten zu liefern.

Leipzig. Photochemische Abteilung des Physikal.-Chem. Instituts der Universität.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

N. Semenoff.

(Eingegangen am 5. 11. 28.)

Die Bedeutung der Reaktionsketten (Stoffketten und Energieketten) für die Kinetik langsamer Reaktionen und für das Eintreten von Explosionen wird erörtert, auch die Herkunft der Aktivierungsenergie besprochen. Wo experimentelles Material vorliegt, ergibt sich Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die primäre Aktivierung der Moleküle bei chemischen Reaktionen beruht wahrscheinlich auf dem Zusammenstoss zwischen zwei genügend raschen Teilchen, die eine Energie besitzen, welche der Aktivierungsenergie E gleich oder grösser ist. Gemäss dem MAXWELLschen Gesetz ist die Anzahl solcher primär aktivierter Moleküle in der Zeiteinheit

$$\sqrt{2}\,\pi n^2 \sigma^2 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Ausser dieser primären Aktivierung muss aber bei jedem chemischen Vorgange eine sekundäre Aktivierung stattfinden, welche in allgemeiner Form in der chemischen Kinetik bisher nicht in Betracht gezogen wurde. Einzelne Fälle dieses Prozesses wurden von BODENSTEIN[1]) und später von CHRISTIANSEN und KRAMERS[2]) betrachtet.

Und zwar ist jeder elementare chemische Prozess mit der Abgabe der Energie verbunden, denn die Reaktionsprodukte besitzen sofort nach dem Reaktionsakt eine Energie, die gleich der Summe der Reaktionswärme und der Aktivierungswärme ist. Diese Energie mag sich in Gestalt von Anregungsenergie der Reaktionsprodukte oder in Form ihrer kinetischen Energie vorfinden, in allen Fällen erleichtert das Vorhandensein von energiereichen Teilchen die Möglichkeit der neuen Aktivierung an der Stelle, wo die elementare Reaktion vor sich gegangen ist. Zur Illustration dieses Gedankens betrachten wir das NERNSTsche Schema der Reaktion $H_2 + Cl_2$:

1. $Cl_2 = Cl + Cl - 56000$ cal
2. $Cl + H_2 = HCl + H + 0$ cal
3. $H + Cl_2 = HCl + Cl + 45000$ cal
4. $Cl + H_2 = HCl + H \ldots$

[1]) BODENSTEIN, Z. Elektrochemie **22**, 53. 1916. [2]) CHRISTIANSEN und KRAMERS, Z. physikal. Chem. **104**, 451. 1923.

Die Reaktion (3) ist mit einer Entwicklung von 45000 cal verknüpft. Nun stellen wir uns vor, dass diese ganze Energie sich in Form der kinetischen Energie der Teilchen $\overrightarrow{HCl}$ und $\overrightarrow{Cl}$ konzentriert und sich gleichmässig auf die beiden Teilchen verteilt. Wenn solche rasche Molekel mit einer Molekel Cl_2 zusammenstösst, die einen Energievorrat von $U = 56000 - 23000 = 33000$ cal besitzt, so zerfällt Cl_2 in zwei Atome, die einen Anfangspunkt von zwei neuen Ketten bilden. Die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses ist offenbar gleich

$$\frac{[Cl_2]}{[H_2] + [Cl_2]} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} = \delta;$$

$[Cl_2]$ und $[H_2]$ bedeuten hier die Partialdrucke von Cl_2 und H_2, wobei die Durchmesser der Molekeln Cl_2 und H_2 hier wie im folgenden als gleich vorausgesetzt werden. Diese wegen der sekundären Aktivierung erleichterte Bildung der Cl-Atome muss einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion haben. Zieht man die sekundäre Aktivierung nicht in Betracht, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit $w' = n_0 \cdot \nu$, wo n_0 die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Atome gemäss der Reaktion (1) ist, und ν die Anzahl der elementaren Reaktionen in der NERNSTschen Kette darstellt. Beim Vorhandensein der sekundären Aktivierung drückt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus durch die Formel

$$w = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu\delta} = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu \dfrac{[Cl_2]}{[H_2] + [Cl_2]} e^{-\frac{U}{RT}}}. \qquad (1)$$

Bei niedrigen Temperaturen, wenn $e^{-\frac{U}{RT}} \ll 1$, können wir $w' = w$ setzen. Mit Erhöhung der Temperatur aber, wenn das Glied $\nu\delta$ von der Grössenordnung Eins wird, beginnt das Vorhandensein der sekundären Aktivierung eine sehr wichtige Rolle zu spielen. Bei einer gewissen Temperatur T_0 bekommen wir die Bedingung $1 = \nu\delta$. Dabei wird $w = \infty$. Die Gleichung

$$\nu\delta = \nu \frac{[Cl_2]}{[H_2] + [Cl_2]} e^{-\frac{U}{RT}} = 1 \qquad (2)$$

ist die Bedingung des Übergangs der ruhigen Reaktion in eine Explosion. Stellen wir uns nach GÖRING vor, dass die Kette infolge der Vereinigung des atomaren H und Cl mit Spuren von Sauerstoff abbricht, so wird die Anzahl der Kettenreaktionen in der Kette

$$\nu = \frac{1}{\varkappa_1 \frac{[O_2]}{[H_2]} + \varkappa_2 \frac{[O_2]}{[Cl_2]}} = \frac{[H_2][Cl_2]}{\varkappa_2 [H_2] + \varkappa_1 [Cl_2]}. \tag{3}$$

Wenn wir uns vorstellen, dass die Ketten an den Wänden des Gefässes[1]) abbrechen, bekommen wir für ν folgenden Ausdruck

$$\nu = \frac{6 \pi x^2}{4 \lambda_0^2} [H_2][Cl_2]^{2)} \tag{4}$$

Hier hat x die Grössenordnung der linearen Dimensionen des Gefässes, λ_0 ist die mittlere freie Weglänge bei der Druckeinheit (als solche nehmen wir 1 mm Hg, was $\lambda_0^2 \simeq 6 \cdot 10^{-9}$ entspricht).

Bezeichnen wir mit p den Druck des Gemisches, so bekommen wir $[Cl_2] = \gamma p$ und $[H_2] = (1 - \gamma) p$. Setzen wir diese Ausdrücke in (3)

---

[1]) Die Versuche von MARSHALL weisen darauf hin, dass bei niedrigen Drucken ein solcher Mechanismus des Kettenabbruchs möglich ist. In unserem Laboratorium führt gegenwärtig TRIFONOFF die Vergleichung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von $H_2 + Cl_2$ bei niedrigen Drucken in zylindrischen Gefässen von verschiedenen Durchmessern aus, wobei er mit einem engen Lichtbündel belichtet. Die vorläufigen Resultate zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Gefässdimensionen an.

[2]) Die mittlere Zahl n der Zusammenstösse eines Teilchens bei einer Verschiebung x, gemäss der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKIschen Formel ist $n = \frac{3 \pi x^2}{4 \lambda^2}$. Bei der Entwicklung der Kette von ihrer Ursprungsstelle bis zur Wand (die sich im Abstand x befindet), erfahren die Atome Cl und die Atome H dieselbe Zahl n der Zusammenstösse. Es wird vier Arten von Zusammenstössen geben: 1. $H + H_2$, 2. $H + Cl_2$, 3. $Cl + H_2$, 4. $Cl + Cl_2$. Für die Reaktion kommen nur die Zusammenstösse vom Typus 2 und 3 in Betracht. Wir wollen ihre Zahl bestimmen. Bezeichnen wir mit n_1 die Zahl der Zusammenstösse vom Typus 1 und 2 und mit n_2 die Zahl der Zusammenstösse vom Typus 3 und 4, mit ν die Zahl der Zusammenstösse vom Typus 2 und mit ν_2 die Zahl der Zusammenstösse vom Typus 3. Bei der Annahme, dass die Durchmesser von allen Molekeln H, Cl, H_2 und Cl_2 gleich sind, haben wir offenbar die folgenden Gleichungen $\nu_1 = \nu_2$ (1) und $n_1 + n_2 = n$ (2), $\nu = \frac{[Cl_2]}{[H_2] + [Cl_2]} n_1$ (3) und $\nu_2 = \frac{[Cl_2]}{[H_2] + [Cl_2]} n_2$ (4). Aus diesen vier Gleichungen bekommen wir durch Elimination von n_1 und n_2:

$$\nu_1 = \nu_2 = \frac{[H_2][Cl_2]}{([H_2] + [Cl_2])^2} n = \frac{3 \pi x^2}{4 \lambda_0^2} [H_2][Cl_2].$$

Die Zahl der Reaktionen in einer Kette wird $\nu = \nu_1 + \nu_2 = \frac{6 \pi}{4 \lambda_0^2} x^2 [H_2][Cl_2]$. Hier ist λ_0 die freie Weglänge bei der Druckeinheit. Falls die Ketten an allen Stellen des Gefässvolumens entstehen, so muss man die Grösse x^2 durch die mittlere x^2 ersetzen; x^2 stimmt der Grössenordnung nach mit dem Quadrat der mittleren linearen Dimensionen des Gefässes überein.

und (4) ein, und ferner in (2), so bekommen wir die Explosionsbedingung

$$\lg p = \frac{U}{RT} + C_1 \quad (3') \qquad \text{und} \qquad \lg p = \frac{U}{2RT} + C_2. \quad (4')$$

Diese Ausdrücke führen zu derselben Beziehung zwischen dem Logarithmus des minimalen Explosionsdruckes und $\frac{1}{T}$, welche aus der Wärmetheorie der Explosion[1]) folgt, und die so gut durch die Erfahrung[2]) bestätigt wird.

Die von mir in der vorhergehenden Arbeit[1]) aufgestellte Behauptung, dass die Beziehung $\lg p = \frac{A}{T} + B$ für Wärmeexplosion gilt, während das Fehlen einer solchen Beziehung für Kettenexplosionen charakteristisch sei, ist aber unrichtig. Nur im speziellen Falle, wenn $U = 0$ ist, bleibt diese letzte Behauptung richtig [„U" nähert sich der 0 im Falle der Verbrennung des Phosphors[3])].

Das Obige gilt für den Fall, wo die Energie der Reaktion in die kinetische Energie der Teilchen übergeht. Wir wollen jetzt einen anderen Fall betrachten, wo diese Energie in die Anregungsenergie der Reaktionsprodukte (Bodensteins Voraussetzung) übergeht. Ich glaube, dass gerade dieser Fall bei der Verbrennung des Phosphors[3]) stattfindet.

Wir konstruieren die Kette folgendermassen:

1. $O_2 = O + O$
2. $O + P_4 = P_4O$
3. $P_4O + O_2 = P_4O_2 + O$
4. $O + P_4 = P_4O$

usw., bis O durch die Wand adsorbiert wird.

Die Seitenketten, die sich infolge der sekundären Aktivierung bilden, konstruieren wir in der folgenden Weise. Bei der allmählichen Oxydation von P_4O_2 bis P_4O_{10} bilden sich angeregte Zwischenprodukte vom Typus $P_4O^*_{2n}$. Eines von diesen Produkten besitzt vielleicht eine Energie von ungefähr 160000 cal und gibt sie beim Zusammenstoss mit O_2 her für die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle in Atome nach dem Schema $P_4O^*_{2n} + O_2 = P_4O_{2n} + O + O$.

Die Differenz U zwischen der Energie von $P_4O^*_2$ und 160000 cal kann gemäss meinen Versuchen nicht mehr als 1000 cal betragen, so dass die Grösse $e^{-\frac{U}{RT}}$ nicht kleiner als 0·1 sein kann. Daraus bekommen wir die Bedingung der Verbrennung gemäss $1 = \delta\nu = 0{\cdot}1\,\nu$ oder $\nu = 10$,

1) Z. Physik **13**, **48**, 571. 1928. 2) Z. physikal. Chem. (B) **1**, 275. 3) Z. Physik **46**, 109. 1927.

wobei $\nu = \frac{6\pi x^2}{4\lambda_0^2}[O_2][P_4]$. Im Falle, dass zu dem Gemisch ein inertes Gas mit dem Partialdruck $[A]$ beigemischt ist, ist es leicht, die Formel (4) zu verallgemeinern zu

$$\nu' = \frac{6\pi x^2}{4\lambda_0^2}[O_2][P_4]\left(1 + \frac{[A]}{[O_2]+[P_4]}\right) \quad (5)$$

und dabei gleichzeitig die Bedingung für die Explosion zu finden als $\nu' = 10$. Dieser Ausdruck ist innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit den von mir experimentell erhaltenen Resultaten[1]).

Sogar der quantitative Wert des Restdruckes des Sauerstoffs $[O_2]$ findet sich in Übereinstimmung mit der Formel. In der Tat ist bei $[P_4] = 2\cdot 10^{-2}$, $x \simeq 1$ und $[A] = 0$ der beobachtete Wert $[O_2] = 2{\cdot}4\cdot 10^{-2}$, während der berechnete nach der Formel (5) $[O_2] = \frac{4\lambda_0^2\cdot 10}{6\pi x^2[P_4]} \simeq 0{\cdot}7\cdot 10^{-2}$ ist. Wir wollen nun eine ähnliche Berechnung ausführen für die Reaktion $H_2 + Cl_2$ unter Voraussetzung desselben Mechanismus des Kettenabbruchs: Die Grösse U kann aus den Versuchen von SAGULIN[2]) bestimmt werden und ist gleich 27000 cal. Den Vergleich von Experiment und Theorie erhalten wir dann in folgender Weise. Bei der Temperatur $T \sim 645°$ ist der Minimaldruck p der Explosion von der Grössenordnung von einigen Zentimetern Hg. Nach der Formel (4) folgt daraus, dass ν die Grössenordnung 10^8 hat. Bei der Temperatur der Explosion muss ν von derselben Grössenordnung wie $e^{-\frac{U}{RT}}$ sein. Wenn wir das für $T = 645°$ ausrechnen, so bekommen wir $e^{-\frac{U}{RT_0}} \simeq 4\cdot 10^8$, in Übereinstimmung mit der Theorie.

Wir sehen also, dass sogar bei der molekularen NERNSTschen Kette die sekundäre Aktivierung eine sehr wichtige Bedeutung haben kann. In den energetischen Ketten von BODENSTEIN bestimmt sie tatsächlich die Entwicklung der Kette.

Übrigens muss ich bemerken, dass ich rein energetische Ketten für unwahrscheinlich halte. Der angeregte Zustand ist nicht stabil genug, um die Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr hohen Verdünnungen durch ein inertes Gas unverändert zu lassen, wie wir es im Falle der N_2O_5-Zersetzung haben, wo die Kettenentwicklung nicht nur theoretisch von CHRISTIANSEN und KRAMERS vorausgesagt wird, sondern auch durch die Arbeit von SPRENGER[3]) experimentell bestätigt wird.

[1]) Z. Physik **46**, 109. 1927. [2]) SAGULIN, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 275. 1928.
[3]) SPRENGER, Z. physikal. Chem. **136**, 49. 1928.

Deshalb glaube ich, dass die in dieser Arbeit vorgeschlagene Behandlung der Kettenkinetik, die Behandlung, die die molekulare Nernstsche Kette mit Seitenverzweigungen, die sich nach dem Schema der energetischen Bodensteinschen Ketten bilden, auf die Mehrzahl der Prozesse angewandt werden muss, d. h., dass die Kette in erster Linie eine Stoffkette wie bei Nernst ist, von der sich einzelne seitliche Äste nach Art der Bodensteinschen Energieketten abzweigen. Man muss darauf achten, dass der Begriff der sekundären Aktivierung gewissermassen alle Reaktionen kettenartig macht. Die Ketten können aber sehr kurz sein. In der Tat bedeutet α die Wahrscheinlichkeit der sekundären Aktivierung, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit w gleich der Summe der Geschwindigkeiten der primären und sekundären Reaktionen sein, d. h.

$$w = Ae^{-\frac{E}{RT}} + w\alpha \quad \text{oder} \quad w = \frac{Ae^{-\frac{E}{RT}}}{1-\alpha}.$$

In vielen Fällen kann natürlich α so klein sein, dass man es neben 1 vernachlässigen kann. In diesem Falle geht die Formel (1) in die gewöhnliche Formel von Arrhenius über.

Die Vorgänge, die mit der sekundären Aktivierung verknüpft sind, müssen nicht nur bei den Kettenreaktionen stattfinden, sondern auch bei irgendwelchen physikalischen und chemischen Prozessen, wobei indessen ihre Rolle nicht so offenbar wird. Die Kette bildet eine Art von Entwickler dieser Prozesse. In der Tat finden diese Vorgänge in ganz unerwarteten Gebieten satt, wie z. B. bei den Vorgängen der Verdampfung und der Kondensation. Bei der Kondensation eines Moleküls wird eine Energie frei, welche die leichtere Verdampfung des kondensierten Moleküls selbst oder eines ihm naheliegenden erleichtert. Dieser Umstand muss einen gewissen Reflexionskoeffizienten der Molekel von der Flüssigkeitsoberfläche zur Folge haben.

Ich möchte nun noch auf einen Umstand hinweisen, welcher ebenso wie die Frage nach der sekundären Aktivierung eine ausserordentliche Rolle in der Kinetik der Kettenreaktionen spielt und dabei auch eine gewisse Beziehung für die Kinetik der einfachen Reaktionen hat.

Die Geschwindigkeit der Kettenreaktionen wird durch die Formel $w = \frac{n_0}{1-\alpha} = \frac{n_0}{\beta}$ ausgedrückt, wo α die Wahrscheinlichkeit der Kettenfortsetzung und β die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs ist;

n_0 ist die Zahl der infolge der Wärmebewegung oder der schwarzen Strahlung aktivierten Molekeln. Wenn E die Energie der Aktivierung ist, so nimmt man gewöhnlich für die Zahl der in der Zeiteinheit aktivierten Molekeln A^*, die sich infolge der Zusammenstösse zwischen der Molekel A mit irgendeiner anderen Molekel N bilden, den Ausdruck

$$\gamma [A][N] \sqrt{2}\, \pi \cdot \sigma^2 e^{-\frac{E}{RT}} \tag{6}$$

wo γ ein Koeffizient von der Grössenordnung 1 ist. Diese letzte Behandlung scheint aber nicht richtig zu sein.

Betrachten wir zwei Fälle der Aktivierung. Im ersten Fall erscheint als aktiviert das angeregte Molekül A^*; d. h. ein solches, bei welchem ein Elektron auf eine höhere Energiestufe übergeht. Um die Anzahl der A^*-Teilchen, die sich in der Zeiteinheit durch die Zusammenstösse A und N bilden, zu bestimmen, wollen wir uns A im Gleichgewichtszustand der Reaktion vorstellen $A^* \rightleftarrows A$.

Die Geschwindigkeit des direkten Prozesses im Gleichgewichtszustand muss der Geschwindigkeit des umgekehrten Prozesses gleich sein. Der direkte Prozess besteht darin, dass zwei Molekeln A und N, die die Energie E haben, zusammenstossen: $\overrightarrow{A} + \overleftarrow{N} = A^* + N$.

Der umgekehrte Prozess besteht darin, dass die Molekel A^* beim Zusammenstossen mit N ihre Anregungsenergie verliert, wobei ihre innere Energie sich in kinetische Energie verwandelt.

Die Geschwindigkeit des zweiten Prozesses ist

$$A^* + N = \overleftarrow{A} + \overrightarrow{N} = \delta \sqrt{2}\, \pi \sigma^2 [A][N] e^{-\frac{E}{RT}}; \tag{7}$$

im Gleichgewichtszustand ist $[A^*] = [A] e^{-\frac{E}{RT}}$. Was aber den Koeffizienten betrifft, so muss er gemäss den Ergebnissen von Franck und seinen Schülern bei genügend grossem E von der Grössenordnung höchstens 10^{-4} sein. Dies folgt aus den Versuchen über die Auslöschung der Fluorescenz des angeregten *Hg*-Atoms durch *He*.

Mit anderen Worten, der Übergang der Anregungsenergie in kinetische Energie ist sehr unwahrscheinlich, sobald E einen einigermassen grossen Wert hat, von der Grössenordnung von einigen Zehntausenden Calorien. Da aber im Gleichgewichtszustand die Ausdrücke (6) und (7) gleich sind, so kommen wir durch deren Gleichsetzen dazu, dass γ von der Grössenordnung 10^{-4} ist.

Der zweite Fall der Aktivierung besteht darin, dass eine zwei-

atomige Molekel A_2 in zwei Atome zerfällt. In diesem Sinne wird das Gleichgewicht zwischen A_2 und A durch die Gleichung

$$\overrightarrow{A} + \overleftarrow{N} = A + A + N$$

bestimmt, wobei die Aktivierungsenergie E der Dissoziationswärme von A_2 gleich ist. Die Vorgänge von dieser Art sind von FRENKEL und dem Verfasser[1]) betrachtet, und es ergab sich, dass aus rein statistischen Berechnungen der Koeffizient γ kleiner als 10^{-5} sein muss.

Daraus folgt, dass wir bei der Berechnung der Zahl der primären Aktivierungen in der Zeiteinheit nicht annehmen dürfen, dass jeder Zusammenstoss mit der Energie E zur Aktivierung führt.

Deshalb müssen wir annehmen, dass die Aktivierung vom Typus (1) hauptsächlich durch die Absorption der entsprechenden Quanten der schwarzen Strahlung (PERRINs Theorie) entsteht, dagegen bleibt im Falle (2) (wo die Dissoziation durch Licht eine Energie erfordert, die oft um viele Male grösser als die Dissoziationsenergie ist), die Frage nach dem überwiegenden Aktivierungstypus offen.

Die angeführten Betrachtungen müssen eine besonders wichtige Rolle bei der Berechnung sehr rascher (speziell kettenartiger) Reaktionen spielen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit des aktivierenden Prozesses bestimmt wird. Im Falle der langsamen Reaktionen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner als die Aktivierungsgeschwindigkeit ist, wird die Konzentration der aktivierten Molekeln durch die Formel $[A^*] = [A] e^{-\frac{E}{RT}}$ gegeben und die alten Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit bleiben richtig. Hier darf man aber nicht vergessen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion viel kleiner sein muss, als die nach der neuen Formel berechnete Geschwindigkeit des Aktivierungsvorgangs, und man muss sich überlegen, ob noch Reaktionen übrigbleiben werden, die diese Bedingung befriedigen.

---

[1]) Z. Physik 48, 216. 1928.

Leningrad, Physikal.-chem. Abt. d. Physikal. Techn. Laborat.

Die Kinetik der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von

N. Semenoff.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 28.)

Die Versuche von Hinshelwood über die homogene Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ werden diskutiert unter der Annahme, dass sie eine Kettenreaktion sind von der Art, dass die aus energiereichen Zwischenstoffen gebildete Kette infolge sekundärer Aktivierung seitliche Verzweigungen erfährt. Die Beobachtungen von Hinshelwood stimmen damit befriedigend überein, während Versuche über die Bedingungen der Explosion, die im Laboratorium der Verfasser in Gang sind, noch gewisse Widersprüche zeigen.

In seiner Arbeit „The homogeneous reaction between H_2 and O_2"[1]) zeigte Hinshelwood, dass bei Temperaturen, die der Explosionstemperatur nahe sind, diese charakteristisch heterogene Reaktion sich in eine homogene verwandelt: in einem leeren Gefässe geht die Reaktion schneller als in einem Gefässe, das mit feinzerschlagenem Porzellan gefüllt ist; die Beimischung eines inerten Gases beschleunigt die Reaktion, und zwar sehr stark. Beide Tatsachen erklärt Hinshelwood durch den Kettencharakter der Reaktion $H_2 + O_2$, wobei die Kette an der Wand des Gefässes abbricht, durch Abgabe der zusätzlichen Energie, die an den Zwischenprodukten haftet, und welche die Fortsetzung der Kette sichert. Je grösser der freie Raum zwischen den Wänden ist und je mehr inerte Gase beigemischt werden, um so länger ist auch selbstverständlich die Zeit, welche die Kette braucht, um die Wand zu erreichen, um so länger ist die Kette selbst und um so grösser die Geschwindigkeit der Reaktion.

Ähnliche Erscheinungen, die mit der Grösse des Gefässes und der Beimischung eines inerten Gases verknüpft sind, sind von mir im Falle der Oxydation des Phosphordampfes bei niedrigen Drucken im Frühling 1927 beobachtet worden und im Herbst desselben Jahres veröffentlicht[2]).

Die Erklärung, die ich in meiner Arbeit der Wirkung der genannten Faktoren gebe, unterscheidet sich von der von Hinshelwood in der Hinsicht, dass ich auf Grund der Einstein-Smoluchowski-

[1]) Proc. Royal Soc., London **119**, 91. 1928. [2]) Z. Physik **48**, 216. 1927.

schen Formel[1]) die quantitative Berechnung der Kettenlänge ausführte Es scheint mir nicht uninteressant zu versuchen, die Wirkung der Beimischung des inerten Gases auf die homogene Reaktion $H_2 + O_2$ quantitativ zu behandeln und die theoretische Erklärung der anderen von Hinshelwood betrachteten Tatsachen zu erörtern, so z. B. die Frage der Ordnung der Reaktion und ihres eigentümlichen (von der Temperatur stark abhängenden) Temperaturkoeffizienten.

Wegen der grossen Schwierigkeiten der exakten Theorie musste ich dafür eine Reihe von vereinfachenden Annahmen machen. Mit Rücksicht darauf, finde ich, dass die Kettentheorie mit der Erfahrung in befriedigender Übereinstimmung ist. Am Ende der Arbeit wende ich dieselbe Theorie zur Feststellung des Zusammenhangs zwischen dem minimalen Explosionsdruck und der Temperatur an. Die entsprechenden Experimente werden augenblicklich in unserem Laboratorium ausgeführt, aber soweit man nach den vorläufigen Ergebnissen urteilen kann, führt die Theorie in diesem Falle zum Widerspruch mit dem Experiment.

1. Berechnung der durchschnittlichen Zahl der Elementarreaktionen in einer Kette.

Unseren Betrachtungen wollen wir das folgende Arbeitsschema der Kettenreaktion zugrunde legen:

1. $H + O_2 = HO_2^*$; 2. $HO_2^* + H_2 = H_2O_2 + H$[2]) usw.

Die Kette bricht ab, wenn das Atom H von der Wand adsorbiert wird. Wir wollen jetzt die Zahl ν der elementaren Reaktionen in der Kette beim Vorhandensein eines inerten Gases Y ausrechnen.

Den Partialdruck von O_2, H_2 und Y bezeichnen wir mit $[O_2]$, $[H_2]$ und $[Y]$. Die reziproken freien Weglängen des Atoms H in den

[1]) Smoluchowsky gibt die folgende Formel, welche die mittlere Verschiebung eines Teilchens während der Zeit t infolge seiner Diffusion bestimmt: $\bar{x} = \sqrt{\frac{4 \lambda c}{3 \pi}} \cdot \sqrt{t}$. Da die Zeit t der Molekülbewegung $= n \tau$ (wo τ die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen ist und n die Anzahl der Zusammenstösse), so hat man $\bar{x}^2 = \frac{4 \lambda c}{3 \pi} n \tau = \frac{4 \lambda^2}{3 \pi} n$. Daraus folgt, dass die mittlere Zahl der Zusammenstösse, bei einer Diffusionsverschiebung vom Abstand x $\bar{n} = \frac{3 \pi}{4} \frac{x^2}{\lambda^2}$ ist. Hat man ein Gemisch von mehreren Gasen, so wird die mittlere freie Weglänge $\lambda = \frac{1}{\Sigma \lambda_i^{-1}}$ und folglich $\bar{n} = \frac{3 \pi}{4} x^2 (\Sigma \lambda_i^{-1})^2$.

[2]) $2 H_2O_2$ zerfällt in $2 H_2O + O_2$.

Gasen O_2, H_2 und Y bezeichnen wir mit λ_1^{-1}, λ_2^{-1}, λ_3^{-1}, und mit λ_4^{-1}, λ_5^{-1}, λ_6^{-1} die entsprechenden Grössen für die Moleküle HO_2^*.

Die durchschnittliche Zahl n der Zusammenstösse H-Atomen und HO_2^*-Molekeln, die sich in der Kette nacheinander bilden (während der Zeit von ihrem Anfang bis zum Ende an der Wand), wird dann gleich $\frac{3\pi x^2}{4}\left(\sum_1^6 \lambda_i^{-1}\right)^2$, wo x den linearen Abmessungen des Gefässes entspricht.

Wir wollen die Zahl der Zusammenstösse der H-Atome mit allen anderen Molekeln während der ganzen Lebensdauer der Kette mit n_1 bezeichnen und mit n_2 dieselbe Zahl für die HO_2^*-Molekeln. Nun haben wir offenbar die Gleichung

$$n_1 + n_2 = n \ldots \tag{a}$$

Die Zahl f_1 der Reaktionen vom Typus $H + O_2 = HO_2^*$ wird (unter der Voraussetzung, dass diese Reaktion bei jedem Zusammenstosse eintritt), offenbar $f_1 = \frac{\lambda_1^{-1}}{\sum_1^3 \lambda_i^{-1}} n_1$. Dementsprechend wird f_2, die Zahl der Reaktionen vom Typus $HO_2^* + H_2 = H_2O_2 + H$ gleich $\frac{\lambda_5^{-1}}{\sum_4^6 \lambda_i^{-1}}$, wobei ν offenbar

$$= f_1 = f_2 \ldots \tag{b}$$

Aus den Gleichungen (a) und (b) erhalten wir

$$\nu = \frac{3\pi x^2}{4} \lambda_5^{-1}\lambda_1^{-1} \frac{\left(\sum_1^6 \lambda_i^{-1}\right)^2}{\lambda_1^{-1}\sum_4^6 \lambda_i^{-1} + \lambda_5^{-1}\sum_1^3 \lambda_i^{-1}}. \tag{1}$$

Bei gegebenem Druck von H_2 und O_2 und gegebener Temperatur wird die Grösse ν und folglich auch die Geschwindigkeit der Reaktion von dem Druck des beigemischten Gases Y abhängen.

Wir wollen jetzt versuchen, die quantitative Abhängigkeit der Zahl ν vom Druck $[Y]$ zu finden. Bekanntlich ist:

$$\lambda_{xz}^{-1} = \pi\sigma^2 N_z \sqrt{1 + \frac{m_x}{m_z}},$$

im Falle, dass m_x von derselben Grössenordnung oder kleiner als m_y ist. Im Falle $m_x \gg m_y$ sind die effektiven λ_{xz}^{-1} näherungsweise gleich

$$\pi\sigma^2 N_z \frac{m_z}{m_x}\sqrt{1 + \frac{m_x}{m_z}}.$$

Nun machen wir folgende zwei vereinfachenden Annahmen[1]:

1. Die Durchmesser σ_N aller Molekeln ausser HO_2^* sind einander gleich.

2. Der Durchmesser $\sigma_{HO_2^*}$ der Moleküle HO_2^* ist viel grösser, als der der anderen, das Verhältnis $\frac{(\sigma_N + \sigma_{HO_2^*})^2}{4\,\sigma_N^2} = \mu \gg 1$.

Wir haben dann die folgenden approximativen Ausdrücke für zwei Fälle, wo das inerte Gas Stickstoff oder Helium ist:

Stickstoff	Helium
$\lambda_1^{-1}(H \to O_2) = a[O_2]$	$\sim a(O_2)$
$\lambda_2^{-1}(H \to H_2) = a[H_2]\sqrt{\frac{3}{2}} = 1{\cdot}20[H_2]$	$\sim 1{\cdot}2[H_2]a$
$\lambda_3^{-1}(H \to N_2) = a[N_2]$	$\sim a[He]$
$\lambda_4^{-1}(HO_2^* \to O_2) = \mu a[O_2]\sqrt{2} = 1{\cdot}4\mu a[O_2]$	$\sim 1{\cdot}4a\mu[O_2]$
$\lambda_5^{-1}(HO_2^* \to H_2) = \mu\frac{1}{4}a[H_2] = 0{\cdot}25\mu a[H_2]$	$\sim 0{\cdot}25a\mu[H_2]$
$\lambda_6^{-1}(HO_2^* \to N_2) = \mu\sqrt{2}a[N_2] = 1{\cdot}4\mu a[N_2]$	$\sim 0{\cdot}37a\mu[He]$.

Wenn wir den Druck [ ] in Millimeter Hg ausdrücken, so wird $a = \pi\sigma^2(N_0)_{\mathrm{mm}}$. Setzt man

$$\sigma = 3 \cdot 10^{-8},\quad N_0 = \frac{3 \cdot 10^{19}}{760} \simeq 4 \cdot 10^{16},$$

so wird $a = 10^2$. Bei der Annahme $\mu \gg 1$, können wir im Zähler von (1) die Grösse $\left(\sum_1^6 \lambda_i^{-1}\right)^2$ durch $\left(\sum_4^6 \lambda_i^{-1}\right)^2$ ersetzen. Dann bekommen wir

$$v = \frac{3\pi x^2}{4}\mu a^2 0{\cdot}25[O_2][H_2]\,\frac{(1{\cdot}4[O_2] + 0{\cdot}25[H_2] + 1{\cdot}4[N_2])^2}{[O_2](1{\cdot}4[O_2] + 0{\cdot}25[H_2] + 1{\cdot}4[N_2]) + 0{\cdot}25[H_2]([O_2] + 1{\cdot}2[H_2] + [N_2])}. \tag{2}$$

Mit $\mu = 10$, $a^2 = 10^4$, $3\pi x^2 \simeq 100$ bekommen wir für die Grössenordnung von v: $v \simeq 10^7\,[H_2]\,[O_2]$, was bei [ ] $\simeq 400$ mm gibt: $v \simeq 10^{12}$.

2. Die Wirkung des inerten Gases auf die Kettenlänge.

Entsprechend HINSHELWOODS Versuchsbedingungen setzen wir $[H_2] = 200$ mm, $[O_2] \simeq 100$. Die Grösse $0{\cdot}25\,\mu a^2\,[O_2][H_2]$ bezeichnen wir mit B. Dann wird

$$\frac{v}{B} = \frac{(1{\cdot}9 + 1{\cdot}4[N_2])^2}{3{\cdot}6 + 1{\cdot}9[N_2]},$$

[1]) Siehe z. B. TOWNSEND, Electricity in Gases. S. 92. Oxford 1915.

wo [ ] = 1 bei 100 mm Hg. Bei $[N_2] = 0$ wird $\left(\frac{\nu}{B}\right)_0 = \frac{1{\cdot}9^2}{3{\cdot}6}$; bei der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit w der Zahl ν proportional ist, bekommen wir als berechneten Wert des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeit beim Vorhandensein von $[N_2]$ zur Reaktionsgeschwindigkeit bei $[N_2] = 0$:

$$\frac{w_{N_2}}{w_0} = \frac{(1 + 0{\cdot}74[N_2])^2}{1 + 0{\cdot}5 \sim [N_2]}. \tag{3}$$

In ähnlicher Weise erhalten wir für die Beimischung von He:

$$\frac{w_{He}}{w_0} = \frac{(1 + 0{\cdot}2[He])^2}{1 + 0{\cdot}25\, He}. \tag{4}$$

Hier ist $[N_2] = 1$ bei 100 mm, $[N_2] = 2$ bei 200 Einheiten usw. Für die Beimischung von Stickstoff gibt HINSHELWOOD zwei Tabellen an. Die erste Versuchsreihe war bei $t = 559°$ C ausgeführt, die zweite bei 569° C. Wie wir später sehen werden, erweist sich die Annahme einer Proportionalität zwischen w und der Kettenlänge ν unter Bedingungen, die denen der Explosion nahe sind, als sicher falsch. Mit Rücksicht darauf, dass bei 200 mm H_2 die Explosion bei $t = 582°$ C auftritt, dürfen wir nicht eine vollkommene Übereinstimmung erwarten. Die berechneten Werte müssen kleiner als die experimentellen sein, wobei erstens die Werte der zweiten Reihe grösser sein müssen als die der ersten Reihe, und zweitens (wie wir unten sehen werden) die Diskrepanz sich mit Zunahme von $[N_2]$ vergrössern muss.

Dieselben Betrachtungen müssen berücksichtigt werden bei dem Vergleich der HINSHELWOODschen Ergebnisse für He:

$[N_2]$	$w_{N_2} : w_0$			$[He]$	$w_{He} : w_0$	
	ber.	beob. 559° C	beob. 569° C		ber.	beob.
100	2·0	2·23	2·4	—	—	—
200	3·0	3·64	4·76	—	—	—
300	4·0	4·61	—	300	1·43	1·75
500	6·1	10·4	—	500	2·35	3·29

Diese Tabelle bestätigt also unsere Annahme vollkommen und folglich müssen wir schliessen, dass die Wirkung des inerten Gases wirklich in der Vergrösserung der Kettenlänge besteht.

3. Scheinbarer Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Auf den ersten Blick scheint es selbstverständlich zu sein, dass die Geschwindigkeit der Reaktion w bei unseren Annahmen gleich $n_0 \nu$ sein muss, wo n_0 die Zahl der H-Atome ist, die durch die Wärmebewegung in der Zeiteinheit entstehen, und wo ν die Länge der Kette bedeutet. Diese Annahme ist aber weder experimentell noch theoretisch richtig, und zwar ist die Grösse n_0 offenbar proportional $A e^{-\frac{Q}{RT}}$, wo Q die Energie, die für die Bildung des Atoms H erforderlich ist, charakterisiert.

Da ν gemäss (1) sehr wenig von der Temperatur abhängt, so kann man die Reaktionsgeschwindigkeit $w = Ce^{-\frac{Q}{RT}}$ setzen, oder

$$\lg w = -\frac{Q}{RT} + C \quad \text{oder} \quad \lg \frac{1}{w} = \frac{Q}{RT} - C,$$

d. h. $\lg w$ muss linear von $\frac{1}{T}$ abhängen.

Die auf der Fig. 1 gezeichnete Kurve stellt die von HINSHELWOOD experimentell bestimmte Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{1}{w}$ und $\frac{1}{T}$ dar. Wir sehen, dass hier die lineare Beziehung fehlt, und es scheint so, als ob der Koeffizient Q sich von 40000 cal bis 200000 cal änderte im Temperaturintervall von 530° bis 570° C. Ausser dem Umstand, dass eine solche Zunahme von Q unnatürlich wäre, hat die Grösse von 200000 cal überhaupt keinen Sinn, denn bei $Q = 200000$ würde der Wert von $e^{-\frac{Q}{RT}} \simeq 10^{-56}$ sein und folglich müsste, um die beobachtete Grössenordnung von w zu bekommen, die Zahl $\nu \simeq 10^{50}$ sein, was offenbar unmöglich ist. Deshalb kann, wie auch HINSHELWOOD sagt, die Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten der Reaktion nicht durch eine Änderung von Q bedingt sein, sondern von den speziellen Eigenschaften der Kinetik der Kettenentwicklung. Versuchen wir, diesen Gedanken konkreter zu fassen. In der Arbeit „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit“[1]) habe ich den Begriff der sekundären Aktivierung eingeführt. Dieser Begriff bedeutet, dass ausser der normalen Entwicklung der Kette von Zeit zu Zeit Verzweigungen entstehen können auf Kosten der Energie, die bei den elementaren Reaktionen abgegeben wird. Diese Darstellung kann man

[1]) Z. physikal. Chem. (B) 1, 275.

als eine Synthese des BODENSTEINschen und NERNSTschen Mechanismus der Kettenentwicklung betrachten. Bei der Reaktion

$$HO_2^* + H_2 = H_2O_2 + H$$

entwickelt sich bekanntlich die Energie, die gleich der Bildungswärme von H_2O_2 ist, d. h. ungefähr 50000 cal. Da die Masse eines Atoms H im Vergleich mit der Masse von H_2O_2 sehr klein ist, wird sich diese ganze Energie praktisch in Gestalt der kinetischen Energie des Atoms H finden. Sie wird im allgemeinen vom Atom H bei einem Zusammenstoss verloren, so dass sie für die Reaktion keine Rolle spielen wird.

Erfährt aber dieses Atom $\overrightarrow{H}$ seinen ersten Zusammenstoss mit einem Molekül $\overrightarrow{H_2}$, das infolge der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung eine Energie von 50000 cal besitzt, so kann Aufspaltung des Moleküls eintreten (die Energie, die dazu erforderlich ist, beträgt 100000 cal). Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs ist $= \frac{\lambda_2^{-1}}{\sum_1^3 \lambda_i^{-1}}$ und folglich wird die Anzahl der sekundären Atome H, die sich während der Entwicklung der Kette bilden

$$2\nu e^{-\frac{50000}{RT}} \frac{1{\cdot}2\,[H_2]}{[O_2] + 1{\cdot}2\,[H_2] + [Y]}.$$

Es ist nicht schwer zu berechnen, dass sich die Geschwindigkeit der Reaktion beim Vorhandensein der sekundären Aktivierung nicht durch die Formel $w = n_0\nu$ ausdrückt, sondern durch die Formel

$$w = \frac{n_0\nu}{1 - 2\nu e^{-\frac{50000}{RT}} \frac{1{\cdot}2\,[H_2]}{[O_2] + 1{\cdot}4\,[H_2] + [Y]}}. \tag{5}$$

Gemäss dieser Formel wird $w = \infty$, wenn der Nenner verschwindet. Wir können also die Bedingung der Explosion durch die Gleichung bestimmen

$$2\nu \frac{1{\cdot}2\,[H_2]}{[O_2] + 1{\cdot}2\,[H_2] + [Y]} e^{-\frac{50000}{RT}} = 1. \tag{6}$$

Bei den Drucken von der Grössenordnung einiger Hundert Millimeter bekommt HINSHELWOOD die Explosion bei $t = 576°$ C oder $RT_0 \simeq 1700$, wobei die Grösse $e^{-\frac{50000}{1700}} \simeq 0{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$ ist. Die Grösse ν, wie wir schon in Abschnitt 2 gesehen haben, wird dabei $\simeq 10^{12}$ und

$$2\,\frac{1{\cdot}2\,[H_2]}{[O_2] + 1{\cdot}2\,[H_2]} \simeq 1.$$

Daraus sehen wir, dass die theoretische Bedingung der Explosion dem Versuch wirklich entspricht und nicht unvernünftig ist.

Ist die Formel (6) richtig, so können wir behaupten, dass die Grösse

$$\gamma = 2\nu_0 \frac{1{\cdot}2[H_2]}{[O_2]+1{\cdot}2[H_2]} = e^{+\frac{50000}{1700}} \tag{7'}$$

und

$$w = \frac{\varkappa \nu e^{-\frac{Q}{RT}}}{1-e^{+\frac{50000}{1700}}\, e^{-\frac{50000}{RT}}} \tag{7}$$

ist. Wäre der Nenner $= 1$, so wäre $w = w^* = \varkappa \nu e^{-\frac{Q}{RT}}$, und dann würde die Beziehung $\lg \frac{1}{w^*}$ zu $\frac{1}{T}$ durch die punktierte Linie dargestellt (siehe die Fig. 1). Wir wollen nun sehen, wie gross der Unterschied zwischen $\lg w$ und $\lg w^*$ gemäss der Formel (7) bei $t = 550$, $T = 823°$ ist. Es ergibt sich für diese Differenz die Grösse $\lg \frac{3}{2} \simeq 0{\cdot}18$. Der experimentelle Wert dieser Differenz ist, wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist, 0·27. Bei $t = 530°$ oder $T = 803°$ ist der Nenner 0·9, d. h., dass die Differenz $\lg w - \lg w^*$ sich der Null nähert; bei Temperaturen $< 530°$ C drückt sich also die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch durch die Formel $w = n_0 \nu$ aus. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit unserer Rechnung müssen wir die Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuch als befriedigend ansehen.

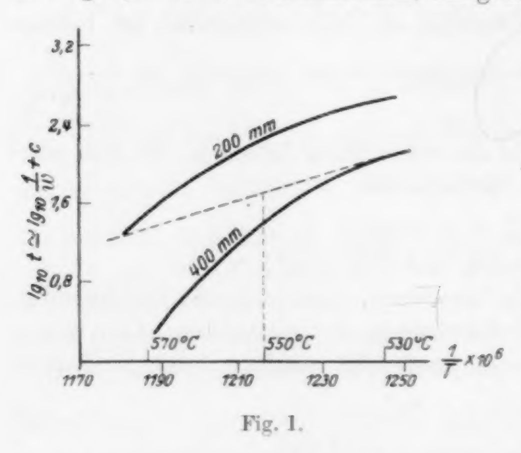


Fig. 1.

4. Die Ordnung der Reaktion.

Hinshelwood weist darauf hin, dass die Ordnung der Reaktion parallel der Zunahme des Temperaturkoeffizienten wächst.

Bei $t < 530°$ drückt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Formel $w = n_0 \nu$ aus.

In erster Näherung [siehe Formel (2)] ist die Grösse ν dem Konzentrationsprodukt $[H_2] \cdot [O_2]$ proportional. Die Grösse n_0 stellt die

Zahl der H-Atome dar, die sich durch die Wärmebewegung in der Zeiteinheit bilden.

Wir können uns drei Mechanismen dieser Bildung im Raume vorstellen:

1. H_2 zerfällt in Atome unter Absorption der schwarzen Strahlung.

2. H_2 zerfällt in Atome beim Zusammenstoss mit jeder anderen Molekel, die sich genügend rasch bewegt.

3. H_2 zerfällt, wenn es auf die Wand mit genügender Energie prallt.

Gemäss den Ergebnissen Francks u. a. kann H_2 bei Lichtabsorption nicht in zwei normale Atome dissoziieren. Es kann nur in $H + H'$ zerfallen, d. h. in ein normales und ein angeregtes Atom, und da die Anregungsenergie mehr als 200000 cal ist, so wird die Zahl der Quanten, die eine solche Energie besitzen, im Spektrum der schwarzen Strahlung bei $T \simeq 800°$ winzig klein sein.

Für den Zerfall nach dem zweiten Mechanismus ist eine Energie von der Grössenordnung von 100000 cal erforderlich. Wenn man die Anzahl von solchen Vorgängen auszählt und sie mit dem gefundenen Wert von ν multipliziert, so bekommt man eine Reaktionsgeschwindigkeit, die rund um 10000mal kleiner ist als die wirkliche. Diesen Mechanismus muss man also als ungenügend betrachten. Der dritte Mechanismus war von Frenkel und dem Verfasser[1]) in der Arbeit „Zur Kinetik der Dissoziation" vorgeschlagen worden. Er besteht darin, dass beim Aufprallen auf die Wand die Molekel H_2 in zwei Atome zerfällt, wobei das eine von der Wand adsorbiert wird und das andere auf Kosten der Adsorptionsenergie in das umgebende Volumen geht. Die für diese Aufspaltung erforderliche Energie ist $= 100000 - F$, wo F die Energie der Adsorption von H, d. h. eine Energie von der Grössenordnung von einigen Zehntausend Calorien bedeutet.

In diesem Falle ist die Grösse

$$n_0 = \varkappa [H_2] e^{-\frac{100000 - F}{RT}} = C[H_2],$$

wo C bei gegebener Temperatur eine Konstante darstellt. So bekommen wir bei $t < 530°$:

$$w = \varkappa [H_2]^2 [O_2] e^{-\frac{100000 - F}{RT}}. \tag{8}$$

[1]) Z. Physik 48, 256. 1928.

Diese Formel bestimmt die Ordnung der Reaktion bei niederen Temperaturen. Bei Temperaturen $>530^\circ$ C müssen wir die sekundäre Aktivierung in Betracht ziehen. Setzen wir der Einfachheit halber $\lambda_1^{-1} = \lambda_2^{-1} = \lambda_3^{-1}$, so bekommen wir

$$w = \frac{\varkappa [H_2]^2 [O_2] e^{-\frac{100000 - F}{RT}}}{1 - \frac{[H_2]}{[H_2] + [O]_2} \beta}, \tag{9}$$

wo $\beta = \nu e^{-\frac{50000}{RT}}$ ist, d. h. eine Grösse, die sich im Intervall von 530° bis 580° von 0 bis etwa 1 ändert. Bei gegebenem T wird:

$$w = \frac{e [H_2]^2 [O_2] ([H_2] + [O_2])}{[H_2](1 - \beta) + [O_2]}. \tag{10}$$

Je grösser β ist, desto höher ist auch die Ordnung der Reaktion in bezug auf $[H_2]$. In der Tat ist bei $\beta \simeq 1$

$$w = e [H_2]^2 ([H_2] + [O_2]). \tag{11}$$

Die folgende Tabelle erlaubt, die Gültigkeit der Formel (11) zu prüfen. (In der Tabelle ist das Verhältnis der Geschwindigkeit w bei gegebenem Druck $[H_2]$ zu der Geschwindigkeit w_{200} bei $[H_2] = 200$ mm wiedergegeben.)

$[H_2]$	$\frac{w_{H_2}}{w_{200}}$ beob.	$\frac{w_{H_2}}{w_{200}}$ ber.
200	1	1
250	1·04	1·03
300	3·02	3·00
350	4·88	5·5
400	8·37	7·00

Man muss aber bemerken, dass die von HINSHELWOOD beobachtete Abhängigkeit von $[O_2]$ stärker ist, als es aus der Formel (11) folgt.

5. Die Wirkung eines inerten Gases und die sekundäre Aktivierung.

Es bleibt jetzt zu untersuchen, in welcher Weise die für die sekundäre Aktivierung eingeführte Korrektion den Ausdruck (3) Abschnitt 2 modifiziert. Gemäss Formel (5) und (7) ist:

$$w_{N_2} = \frac{n_0 \nu}{1 - 2\nu \frac{1{\cdot}2[H_2]}{[O_2] + 1{\cdot}2[H_2] + [N_2]} e^{-\frac{50000}{RT}}};$$

$$w_0 = \frac{n_0 \nu_0}{1 - 2\nu_0 \frac{1{\cdot}2[H_2]}{[O_2] + 1{\cdot}2[H_2]} e^{-\frac{50000}{RT}}}.$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{w_{N_2}}{w_0} &= \frac{\nu}{\nu_0} \frac{1 - e^{+\frac{50000}{RT_0}} e^{-\frac{50000}{RT}}}{1 - \frac{\nu}{\nu_0} e^{+\frac{50000}{RT_0}} e^{-\frac{50000}{RT}} \frac{1{\cdot}2[H_2] + [O_2]}{[O_2] + 1{\cdot}2[H_2] + [N_2]}} \;^{1)} \\ &= \frac{\nu}{\nu_0} \frac{1 - \varphi(T, T_0)}{1 - \varphi(T, T_0) \cdot \frac{\nu}{\nu_0}}. \;^{2)} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Man sieht also, dass der aus der Formel (12) berechnete Wert $\frac{w_{N_2}}{w_0}$ grösser $\left(\frac{\nu}{\nu_0} > 1\right)$ sein wird als der Wert, der aus der Formel (3) folgt, wobei der Unterschied mit der Zunahme von $\frac{\nu}{\nu_0}$ oder (was dasselbe ist) mit der Konzentration von $[N_2]$ progressiv wachsen wird. Wie schon erwähnt, entspricht dies tatsächlich der in der Tabelle 1 erscheinenden Tendenz. Je näher T bei T_0 liegt, desto grösser ist $\varphi(T, T_0)$ und desto grösser folglich die Wirkung des Konzentrationsgliedes, wiederum in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

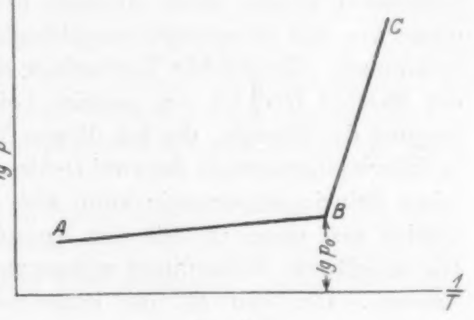


Fig. 2.

6. Die Explosion.

Die vorläufigen experimentellen Untersuchungen der Abhängigkeit des minimalen Explosionsdruckes des Gemisches $H_2 + O_2$ von der Temperatur sind in unserem Laboratorium von SAGULIN ausgeführt worden. Der allgemeine Charakter des Zusammenhangs von lg p (in Zentimeter Hg) und $\frac{1}{T}$ ist auf der Fig. 2[3]) dargestellt.

Wie wir oben gesehen haben, kann die Bedingung der Explosion in folgender Weise formuliert werden:

[1]) Gemäss (6). [2]) T_0 — Explosionstemperatur bei $[N] = O$. [3]) Z. physikal. Chem. (B) 1, 275. 1928.

$$\nu e^{-\frac{50000}{RT}} \frac{2 \cdot 4 [H_2]}{1 \cdot 2 [H_2] + [O_2]} = 1 \quad \text{oder} \quad p^2 e^{-\frac{50000}{RT}} = e,$$

wo C eine Konstante bei gegebenem Mischungsverhältnis ist.

Daraus folgt, dass

$$\lg p = \frac{50000}{2RT} + D = \frac{a}{T} + D$$

sein muss. Der Teil BC der experimentellen Kurve entspricht wahrscheinlich der theoretischen Explosionsbedingung. Wenn aber p kleiner als p_0 ist, so wird der steile Gang dieser Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ unterbrochen und die weitere Änderung der Temperatur hat auf die Grösse von $\lg p$ keinen Einfluss. Die Erklärung dieser Erscheinungen kann man, meiner Meinung nach, in der Tatsache suchen, dass die Molekeln HO_2^* nicht stabil sind und zum spontanen Zerfall geneigt sind. Wahrscheinlich ist ihre Lebensdauer τ von derselben Grössenordnung wie auch die Zeit Θ zwischen zwei Zusammenstössen bei $p = p_0$, d. h. $\tau \simeq 10^{-8}$ bis 10^{-9}. Wenn $T < \Theta$ ist, so werden die Mehrheit der Molekeln in H und O_2 zerfallen, wodurch die Kettenlänge stark verkleinert werden muss. Deshalb wird bei kleinen Drucken gerade dieser von der Temperatur unabhängige Effekt den Explosionsdruck bestimmen. Die direkte Verbindung der zwei Teilchen H und O_2 zu der Molekel HO_2^* ist nur möglich beim Vorhandensein einer Übertragung der Energie, die bei diesem Vorgang frei wird, und die sich in Schwingungsenergie der zwei O-Atome im Molekül HO_2^* verwandelt. Diese Schwingungsenergie kann aber dem Atom H zurückgegeben werden und dann zerfällt der Komplex HO_2^* wiederum in $H + O_2$. Die angeführte Behandlung widerspricht nun in einem Punkte dem Versuch. Der Teil BC der experimentellen Kurve steigt um ein Mehrfaches steiler an, als es aus der Formel $\lg p = \frac{50000}{2RT} + D$ folgt. Vielleicht kann man diese Diskrepanz durch irgendwelche prinzipiellen Fehler in den Versuchsbedingungen erklären. Ist das nicht der Fall, so heisst das, dass die angeführte Theorie irgendeinen Mangel hat.

Leningrad, Physikal.-chem. Abt. d. Physikal.-techn. Laborat.
Oktober 1928.

Versuche zur Ermittlung von Dampfdruckunterschieden von Isotopen durch fraktionierte Destillation. I[1]).

Destillationsversuche von CCl_4.

Von

H. G. Grimm.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 12. 28.)

Inhaltsangabe.

Es wird versucht, durch weitgehende Fraktionierung von Tetrachlorkohlenstoff eine Verschiebung des Mengenverhältnisses der Chlorisotopen zu erreichen. Die Versuche ergeben, dass eine solche Verschiebung nicht nachweisbar ist und dass die Siedepunktsunterschiede von je zwei CCl_4-Arten nicht grösser als 10^{-3} Grad sein können. Das Versuchsergebnis spricht für die Annahme von Nullpunktsenergie.

Unter den Verfahren, die zur Trennung von Isotopen vorgeschlagen und experimentell geprüft wurden, befindet sich auch das der fraktionierten Destillation[2]), das sich auf etwaige Unterschiede der Dampfdrucke der Isotopen gründet. Dieses Verfahren wurde bisher nur einmal von Aston[3]) benutzt, der Trennungsversuche mit Neon anstellte, die ein negatives Ergebnis hatten. Das Ausbleiben eines Trennungseffekts konnte bei diesen Versuchen jedoch darauf beruhen, dass Aston ohne Fraktionieraufsätze und mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet hatte[4]).

Der Zweck der vorliegenden, zuerst von Herrn Fajans angeregten Arbeit war nun, zu prüfen, ob man durch oft wiederholte fraktionierte Destillation genügender Mengen eines geeigneten Isotopengemisches

---

[1]) Auszug aus einem Teil der Münchener Habilitationsschrift 1923. Die Publikation der in dieser und der folgenden Arbeit beschriebenen Versuche verzögerte sich lediglich aus äusseren Gründen. [2]) Vgl. etwa F. A. Lindemann, Philos. Mag. **37**, 523. 1919. **38**, 173. 1919. [3]) F. W. Aston, Physikal. Ztschr. **14**, 1303. 1913. F. W. Aston und F. A. Lindemann, Philos. Mag. **37**, 523. 1919. [4]) Das bekannte Verfahren von J. N. Brönsted und G. v. Hévésy (Nature **106**, 144. 1920. **107**, 169. 1921. Z. physikal. Chem. **99**, 189. 1921. Z. anorgan. Chem. **171**, 1. 1928) zur Verschiebung des Mengenverhältnisses der Isotopen in isotopen Gemischen ist von dem Verfahren der fraktionierten Destillation völlig verschieden. Bei Brönsted und Hévésy sind nämlich die Unterschiede der Verdampfungsgeschwindigkeit ins Vakuum ausschlaggebend, während die etwaigen Dampfdruckunterschiede, auf die es bei der Destillation ankommt, wenn überhaupt, nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen.

aus Laboratoriumsapparaten mit wirksamen Destillieraufsätzen etwaige Dampfdruckunterschiede der Isotopen würde nachweisen können.

In der folgenden, mit L. BRAUN ausgeführten Arbeit sollte gleichzeitig dieselbe Aufgabe mit technischen Apparaturen in grösserem Massstab durchgeführt werden.

Da sich bei der Ausführung dieser Arbeiten die Notwendigkeit ergab, die Wirksamkeit von Fraktioniereinrichtungen genau zu definieren und nach Möglichkeit mit dem Dampfdruckunterschied der destillierten Gemische in Zusammenhang zu bringen, wird in einer dritten Arbeit[1]) über die Übertragung des BROWNschen[2]) Gesetzes auf Kolonnendestillationen mit binären Gemischen berichtet werden.

A. Theoretisches über die zu erwartenden Dampfdruckunterschiede.

Wie weit Unterschiede der Dampfdrucke bei Isotopen zu erwarten sind, geht aus Überlegungen von LINDEMANN[3]) hervor, der die NERNSTsche Gleichung[4])

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \frac{c_g}{R}\ln T + C - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T c_{fl}\, dT$$

auf unser Problem angewandt hat. In der Gleichung bedeuten: p den Dampfdruck, λ die Verdampfungswärme bei 0° abs., T die absolute Temperatur, c_g und c_{fl} die spezifischen Wärmen von Gas und Flüssigkeit bei konstantem Volumen, C die chemische und R die Gaskonstante. Nach K. FAJANS[5]) sind die Verdampfungswärmen von Isotopen beim absoluten Nullpunkt gleich, dagegen sind der Verlauf der spezifischen Wärmen und die chemische Konstante verschieden. Setzt man für die spezifischen Wärmen die EINSTEINsche Formel ein, so wird das letzte Integral

$$3\ln\left(1 - e^{-\frac{\beta\nu}{T}}\right).$$

Entwickelt man dieses für hohe Temperaturen, so erhält man

$$3\ln\beta\nu - 3\ln T - \frac{3}{2}\frac{\beta\nu}{T} + \frac{3}{24}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2.$$

---

[1]) Die Arbeit erscheint in Kürze in dieser Zeitschrift. [2]) F. D. BROWN, Trans. Amer. Chem. Soc. **1879**, 550. **1880**, 49, 304. **1881**, 517. [3]) F. A. LINDEMANN, Philos. Mag. **37**, 523. 1919. **38**, 173. 1919. [4]) W. NERNST, Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918. [5]) K. FAJANS, ELSTER-GEITEL-Festschrift 1915, S. 623.

Die Schwingungszahl ν ist bei gleichen Kräften umgekehrt proportional der Wurzel aus der Masse M

$$\nu = k\sqrt{\frac{1}{M}}.$$

Die Massenabhängigkeit des Gliedes $3 \ln \beta \nu$ hebt sich gerade gegen die Massenabhängigkeit der chemischen Konstanten[1]) weg und es bleibt als erstes massenabhängiges Glied

$$-\frac{3}{2}\frac{\beta \nu}{T}.$$

Nimmt man dagegen Nullpunktsenergie an, so muss man gerade noch $\frac{3}{2}\frac{\beta\nu}{T}$ addieren, es fällt dann auch dieses Glied fort, und als erstes bleibt $\frac{3}{24}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2$.

Bei fehlender Nullpunktsenergie hat hiernach der Stoff mit dem kleineren ν, also mit der grösseren Masse, den grösseren Dampfdruck. Bei Annahme von Nullpunktsenergie jedoch hat der Stoff mit grösserem ν und kleinerer Masse den höheren Dampfdruck, wie man das an den verschiedenen Vorzeichen der massgebenden Glieder erkennen kann. Physikalisch ist das auch ganz plausibel, denn ohne Nullpunktsenergie liegt die kinetische Energie des festen Körpers stets unter dem klassischen Wert $\frac{3}{2} kT$, und zwar um so mehr, je grösser die Quantenabweichungen, also je grösser ν ist, während mit Nullpunktsenergie die kinetische Energie über dem klassischen Wert liegt, und zwar desto mehr, je grösser ν ist. Allerdings ist nicht sicher, wie weit man diese für feste Körper, und auch da nur angenähert gültigen Überlegungen auf Flüssigkeiten übertragen darf; jedenfalls kann man keine Zahlenrechnungen ausführen.

B. Die ausgeführten Destillationsversuche.

Für die Ausführung der Destillationsversuche wurde CCl_4 gewählt, dessen Verwendung folgende Vorteile bot:

1. Der grösste Unterschied der Molekulargewichte der verschiedenen CCl_4-Arten beträgt 5·12% und ist nicht viel kleiner als der in reinem Cl_2, wo er 5·56% beträgt.

[1]) O. Stern, Z. Elektrochem. **25**, 66. 1919.

2. CCl_4 ist leicht zu beschaffen, leicht weitgehend zu reinigen, nicht brennbar und nicht hygroskopisch.

3. Der Siedepunkt 77°/760 mm erlaubt bei gewöhnlichem Druck zu destillieren.

Die zu 1 gemachten Angaben ergeben sich ohne weiteres aus der Feststellung von ASTON[1]), dass das gewöhnliche Chlor ein Gemisch von Isotopen mit den Atomgewichten 35 und 37 im annähernden Mengenverhältnis 3:1 darstellt, und aus der Schlussfolgerung, dass fünf CCl_4-Arten mit den Molekulargewichten 152, 154, 156, 158, 160 existieren müssen, deren Mengenverhältnis sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung leicht bestimmen lässt (vgl. hierzu Tabelle 3).

1. Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffs.

Da der Kahlbaumsche Tetrachlorkohlenstoff durch Einwirkung von Cl_2 auf CS_2 dargestellt wird, waren besonders CS_2 und andere organische Schwefelverbindungen, daneben vielleicht auch C_2Cl_6, $CHCl_3$, Cl_2, $COCl_2$, HCl, $SbCl_3$ als Verunreinigungen zu erwarten. Die Vorprüfung auf $COCl_2$, HCl, Cl_2 hatte ein negatives Ergebnis; beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich nach 2 Tagen keine Färbung, wohl aber in wenigen Minuten nach Zusatz von Formaldehydlösung, was auf organische Verunreinigungen deutete. Die Reaktion auf CS_2 nach SCHMITZ-DUMONT[2]) mit Anilin und alkoholischer Silbernitratlösung war deutlich positiv. Nach diesem Befund wurden für den „ersten Versuch" (siehe unten) 1892 g CCl_4 „Kahlbaum" (die beste der drei Handelssorten) nach SCHMITZ-DUMONT mit alkoholischer Kalilauge vom Schwefel befreit, neunmal gewaschen, getrocknet[3]) und in einem etwa 10 cm hoch mit Glasringen gefüllten Siedepunktsbestimmungsapparat[4]) abdestilliert. Der Brechungsindex dieses Produkts stimmte mit dem des Ausgangsmaterials überein:

$$n_D^{20} = 1{\cdot}46040.$$

[1]) F. W. ASTON, Philos. Mag. **39**, 611. 1920. [2]) W. SCHMITZ-DUMONT, Chem.-Ztg. **21**, 511. 1897. [3]) Als Trockenmittel dienten $CaCl_2$, $CuSO_4$, BaO, gelegentlich auch P_2O_5. Es zeigte sich, dass die energischen Trockenmittel weder Dichte noch Brechungsvermögen des CCl_4 ändern, dass man aber mit den milden Trockenmitteln auskommt, da der CCl_4 nicht merklich hygroskopisch ist. Er zeigte nach wochenlanger Berührung mit Wasserdampf keine Dichteänderung, die grösser als 0·00005 war. [4]) OSTWALD-LUTHER, Handbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen. 3. Aufl. Leipzig 1909. S. 271, Fig. 135. Die dort angegebenen Korkverbindungen wurden durch solche aus Glas ersetzt.

2. Erster Destillationsversuch mit CCl_4.

a) Die Destillation.

Die Dauerdestillation von 1460 g vorgereinigter Substanz wurde in einer Destillationskolonne nach HEMPEL aus Glas vorgenommen.

Das Aufsatzrohr[1]) war 150 cm lang und 125 cm hoch, in der unteren Hälfte mit geätzten Glasperlen von 6 mm Durchmesser, in der oberen mit solchen von 3 bis 4 mm Durchmesser gefüllt[2]). Als Träger der Perlfüllung dienten einige Glaszapfen am unteren Ende des Aufsatzes. Der Destillationskolben (es wurden drei verschiedene Grössen aus Jenaer Glas verwandt) war an den Aufsatz angeschliffen und wurde durch Spiralfedern festgehalten. Der obere Teil des Aufsatzes war mit einem leichtgeneigten „Ringwulst“, einer ringförmigen Rinne, versehen. Durch diese Rinne wird eine besonders langsame und ruhige Destillation ermöglicht und erreicht, dass man die „Kuppe“ der Dampfsäule nur etwa 1 cm über das Entbindungsrohr zu treiben braucht und jedes der dabei an den Wänden kondensierten Dampfteilchen auch in die Vorlage bringt. Als Vorteil des Ringwulstes ist auch anzusehen, dass der Aufsatz schon etwa 3 cm oberhalb der Rinne kühl bleibt und an den Verschlusskorken keine heissen Dämpfe gelangen. Der Ringwulst geht auf der einen Seite direkt in das Entbindungsrohr über, das durch Schliff und Federn mit dem senkrecht stehenden Kühler verbunden ist. Letzterer mündet in eine angeschliffene Bürette mit Glashahn, die als Vorlage dient. Ein seitliches Ansatzrohr der Bürette führt zu einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche und vermittelt die Verbindung mit der Atmosphäre. Zum Schutz gegen Wärmeabgabe war der Aufsatz mit einem doppelten Luftmantel umgeben. Der Destillationskolben war in einen Asbestkasten mit Deckel eingeschlossen; die Heizung erfolgte elektrisch mit Heizgittern der Firma Schniewindt. Die Destillationsgeschwindigkeit wurde durch Regulierung der Heizung auf etwa 40 Tropfen pro Minute (entsprechend 0·8 g CCl_4) gehalten, doch liessen sich gelegentliche — bisweilen periodische — Schwankungen von 30 bis 60 Tropfen pro Minute nicht vermeiden.

An dem Apparat wurden noch folgende Feststellungen gemacht: Im Füllmaterial blieben bei einem Versuch nach einstündigem Abtropfen 30·8 g Benzol, nach 14stündigem Abtropfen 29·1 g durch Adhäsion hängen; während der Destillation befanden sich etwa 50 bis 70 g im Aufsatz unterwegs. Man kann den Apparat also nur zur Destillation benutzen, wenn mindestens etwa 80 g zur Verfügung stehen.

Die bei der Destillation zugeführte Heizenergie von 178 Watt/sec entspricht 42·5 cal/sec, durch die bei idealer Wärmeausnutzung 0·85 g CCl_4 pro Sekunde verdampft werden können. Da pro Sekunde nur etwa 0·0133 g in die Vorlage abgeführt wurden, ergibt sich, dass bei idealer Wärmeausnutzung die verdampfte CCl_4-Menge die abgezapfte um das 64fache übertreffen würde.

Die Prüfung des Aufsatzes mit binären Gemischen bekannter Zusammensetzung zeitigte gute Resultate[3]).

---

[1]) GRIMM, Habilitationsschrift. Fig. 2. [2]) Die Verwendung von Perlen verschiedenen Durchmessers hat W. ELSNER, Chem.-Ztg. 44, 11. 1920 vorgeschlagen.
[3]) Vgl. die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit über fraktionierte Destillation.

Von den Ablesungen am Thermometer wurde kein Gebrauch gemacht, da sie bei der geringen Destillationsgeschwindigkeit ungenau waren. Da es an jedem Kriterium für den Fortschritt der Destillation fehlte, musste nach einem ad hoc aufgestellten Schema destilliert werden. Der Versuch erstreckte sich über 3 Monate und umfasste sechs Rektifikationen I bis VI mit durchschnittlich 25 bis 30 Fraktionen. Die Destillation wurde während der VI. Rektifikation abgebrochen, deren erste Fraktionen VI_1, VI_2, ... die flüchtigsten Anteile enthalten müssen, während die letzte, die 29. Fraktion der 5. Rektifikation (V_{29}), die schwerstflüchtigen Anteile enthalten muss. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Rektifikationen wurde jedesmal bis auf wenige Kubikzentimeter abdestilliert.

b) Prüfung der Fraktionen.

Die Fraktionen wurden zunächst auf Verunreinigungen geprüft, und zwar durch Messung der Brechungsindices und der Siedepunkte, sowie auf chemischem Wege. Sodann wurden die nochmals gereinigten Fraktionen durch Messung der Dichte sowie durch Atomgewichtsbestimmung auf einen etwa erfolgten Trennungseffekt der Isotopen untersucht.

Die mit dem Pulfrichschen Refraktometer[1]) unter Benutzung der D-Linie des Natriums ausgeführten Messungen sind auszugsweise in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Messtemperaturen lagen zwischen 20·00° und 21·00°, sie wurden auf 0·02° genau bestimmt; mit $\frac{dn}{dt} = -0{\cdot}00057$ wurde auf 20·00° umgerechnet. Die Tabelle zeigt, dass nur der Vorlauf, Fraktion VI_1, merklich verunreinigt ist.

Die Bestimmung des Siedepunkts in dem schon erwähnten Spezialapparat ergab:

Fraktion VI_{11}: 74·90° bei 718·9 mm, entsprechend 74·95° bei 720 mm (76·71° bei 760·0 mm);

Fraktion V_{29}: 74·90° bei 718·9 mm, entsprechend 74·95° bei 720 mm (76·71° bei 760·0 mm).

Zur Umrechnung auf 760 mm Druck diente $\frac{dt}{dp} = 0{\cdot}044°/\text{mm}$[2]).

---

[1]) Carl Zeiss, Jena, Katalog „Mess 159". [2]) Young und Thorpe; siehe die Monographie von S. Young, Distillation principles and processes. Tabelle 3. London 1922.

Tabelle 1. Brechungsindices ausgewählter CCl_4-Fraktionen.

Fraktion	n_D^{20}
Ausgangsstoff entschwefelt	$1{\cdot}4603_7$
II_2	$1{\cdot}4605_2$
II_{25}	$1{\cdot}4604_9$
VI_1	$1{\cdot}4596_7$
VI_2	$1{\cdot}4603_8$
VI_4	$1{\cdot}4604_0$
V_{16}	$1{\cdot}4603_7$
V_{24}	$1{\cdot}4604_1$
V_{29}	$1{\cdot}4604_0$
V_{29}[1]	$1{\cdot}4604_5$
Differenzmessungen	
CCl_4 „Kahlbaum“ nicht entschwefelt	$+\,0{\cdot}00002_5$
CCl_4 „Kahlbaum“ entschwefelt	0
V_{29}[1]	$-\,0{\cdot}00003_5$
VI_{11}	0·0000

In der Literatur wird angegeben: THORPE[2]) 76·74°, TIMMERMANS[3]) 76·75° bei 760 mm.

Der Fehler dieser Messungen betrug ± 0·02°. Der Siedepunkt des Ausgangsmaterials betrug 74·64° bei 713·4 mm, entsprechend 74·93° bei 720 mm und 76·69° bei 760 mm.

Die Prüfung auf CS_2 mit alkoholischem $AgNO_3$ und Anilin ergab folgenden Befund:

Ausgangsmaterial	positiv
VI_1	positiv
VI_{11}	negativ
V_{26}	negativ.

c) Die Bestimmung der Dichte.

Für die Dichtebestimmung wurde ein Pyknometer nach OSTWALD-SPRENGEL mit Verschlusskappe und Hahn benutzt, wie es FAJANS und LEMBERT[4]) beschrieben haben. Die experimentellen Einzelheiten über die Durchführung der Messungen und ihre Berechnung sind bereits ausführlich beschrieben worden[5]).

[1]) Nach Destillation über Na. [2]) T. E. THORPE, J. Chem. Soc. London 37, 199. 1880. [3]) J. TIMMERMANS, Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 244. 1910. Zitiert nach Chem. Ztrblt. **1910**, II, 442. [4]) K. FAJANS und M. LEMBERT, Z. anorgan. Chem. **95**, 305. 1916. [5]) GRIMM, Habilitationsschrift, S. 23, 57.

Der Fehler der ausgeführten Dichtemessungen beträgt 0·02 °/₀₀. Die Temperatur des Thermostaten wurde auf 25·000 ± 0·004° gehalten; da der durch die Temperaturschwankungen hervorgerufene Fehler der Dichte 0·004 °/₀₀ beträgt und fünfmal kleiner als der Fehler der Dichtebestimmung ist, konnte die Temperaturkonstanz als ausreichend angesehen werden.

Für die Dichte des CCl_4 bei 25·00° ergab sich

$$d_4^{25\cdot00} = 1\cdot58471_8.$$

TIMMERMANS[1]) gibt 1·63255 bei 0° an, woraus man mit Hilfe der Formel von PIERRE[2])

$$V = V_0 (1 + 0\cdot00118384\, t + 0\cdot00000089881\, t^2 + 0\cdot0000000135135\, t^3),$$

für die Dichte $d_4^{25\cdot00} = 1\cdot5844$ berechnet.

Die Dichtebestimmungen wurden teils direkt, teils erst nach chemischer Reinigung und Trocknung der erhaltenen Fraktionen vorgenommen. Die Messungen ergaben zunächst, dass ein die Fehlergrenzen sicher übersteigender Dichteunterschied von etwa 0·02 % zwischen den beiden letzten Fraktionen V_{28} und V_{29} einerseits und den sämtlichen untersuchten flüchtigeren Fraktionen andererseits bestand, und zwar derart, dass die schwerer flüchtige Fraktion das geringere spez. Gewicht hatte. Durch Ausschütteln der einzelnen Fraktionen mit verdünnten Säuren und Laugen, nochmaliger Trocknung mit BaO und Abdestillation konnte der Dichteunterschied nicht beseitigt werden. Es bestand jedoch die Möglichkeit, dass von der Vorreinigung her Spuren von Alkohol im Tetrachlorkohlenstoff zurückgeblieben sein konnten. Eine Überschlagsrechnung zeigte, dass ein Gehalt von 0·04 % Alkohol den Befund erklären konnte, wonach Brechungsindices und Siedepunkte der verschiedenen Fraktionen innerhalb der Messfehler übereinstimmten, die Dichten jedoch sich um 0·02 % unterschieden. Die Prüfung auf Alkohol, die in der Form der Jodoformprobe nach LIEBEN sehr sorgfältig ausgeführt wurde, ergab jedoch mit einiger Sicherheit, dass Alkohol in der Konzentration von 0·04 % nicht vorhanden sein konnte.

d) Atomgewichtsbestimmungen.

α) Überführung von Tetrachlorkohlenstoff in Salzsäure[3]).

Um den Einfluss etwa vorhandener Verunreinigungen völlig auszuschliessen, wurden mit den Fraktionen V_{29} und $(VI_1 + VI_2)$ des CCl_4 Atomgewichtsbestimmungen des in ihnen enthaltenen Chlors ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Tetrachlorkohlenstoff mit einem Luftstrom über rotglühenden Kalk geleitet und dadurch in $CaCl_2$

[1]) J. TIMMERMANS, loc. cit. [2]) PIERRE, Ann. Chim. Phys. (3) **33**, 199. 1851. LIEBIGS Ann. **80**, 125. 1851. [3]) Die Überführung von CCl_4 in HCl und die sonstigen Vorbereitungen zur Atomgewichtsbestimmung wurden unter Leitung von Herrn Prof. HÖNIGSCHMID in dessen Laboratorium ausgeführt.

übergeführt. Dieses wurde ausgelaugt, das Calcium mit $(NH_4)_2CO_3$ ausgefällt und die NH_4Cl enthaltende Lösung nach dem Konzentrieren mit der entsprechenden Menge H_2SO_4 versetzt und die Salzsäure abdestilliert. Einzelheiten dieser Operationen und Angaben über die Reinigung und Prüfung der benutzten Reagenzien finden sich bei Hönigschmid und Birckenbach[1]), sowie in der Münchener Habilitationsschrift des Verfassers, S. 52.

β) Atomgewichtsbestimmungen des Chlors.

Die Atomgewichtsbestimmungen wurden von den Herren O. Hönigschmid und L. Birckenbach[1]) ausgeführt, denen ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für ihr grosses Entgegenkommen aussprechen möchte.

Die Bestimmung geschah durch Synthese von $AgCl$, indem eine gewogene Silbermenge mit überschüssiger Salzsäure in der oft beschriebenen Weise gefällt, filtriert und gewogen wurde, wobei die Löslichkeit des $AgCl$ berücksichtigt wurde. Die Resultate sind:

Atomgewicht des Chlors aus den vereinigten flüchtigen Fraktionen VI_1 und VI_2:

35·454
35·457
35·459
35·460
35·453
35·459

Mittel 35·457

Die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt 0·0025.

Atomgewicht des Chlors aus der schwerstflüchtigen Fraktion V_{29}:

35·457
35·458[2])

Mittel 35·457[2])

Die Atomgewichtsbestimmungen zeigten somit, dass der gefundene Dichteunterschied der CCl_4-Fraktionen von 0·02% schwerlich auf Isotopentrennung beruhen konnte, da sich sonst in den Atomgewichten der extremen Fraktionen ein Unterschied von etwa 0·007 Einheiten hätte zeigen müssen.

[1]) O. Hönigschmid und L. Birckenbach, Z. anorgan. Chem. **163**, 336. 1927.
[2]) Korrigiert nach Hönigschmid und Birckenbach, loc. cit. In der ersten Veröffentlichung (Habilitationsschrift) war 35·459 bzw. 35·458 angegeben.

3. Zweiter Destillationsversuch mit CCl_4.

a) Die Destillation[1]).

Es ist bekannt, dass sich bei der Destillation binärer Flüssigkeitsgemische die ersten Fraktionen in der Zusammensetzung viel weniger unterscheiden als die letzten, und dass es daher leichter gelingt, die schwerer flüchtige Komponente rein zu erhalten als die leichter flüchtige[2]). Wenn man diese Erfahrungen auf die Trennung von Isotopen durch Destillation übertragen darf, kommt es also hauptsächlich darauf an, auf einen möglichst kleinen Bruchteil der Ausgangsmenge abzudestillieren und dessen Eigenschaften mit den Ausgangsfraktionen zu vergleichen. Bei dem zweiten Destillationsversuch, der im gleichen

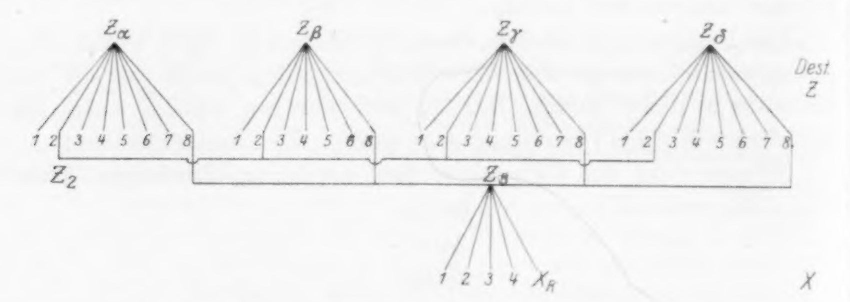


Fig. 1. Fraktionierschema des zweiten Destillationsversuchs.

Apparat und unter denselben Bedingungen wie der „erste Versuch" vorgenommen wurde, wurde daher das Destillationsschema stark abgeändert (siehe Fig. 1).

Es wurden viermal (α bis δ) je etwa 2 kg CCl_4 in je acht Fraktionen Z_1 bis Z_8 zerlegt. Aus den vereinigten Rückständen „Z_8" wurde dann nach Abdestillation von 86% abermals ein Rückstand X_R gewonnen, der nur noch 0·98% des Ausgangsmaterials darstellte. Auf eine Vorreinigung des reinsten CCl_4 „Kahlbaum" wurde verzichtet, da man den Vorlauf mit den flüchtigen Verunreinigungen verwerfen und die zweite Fraktion untersuchen konnte, die sich in der Zusammensetzung in bezug auf die Isotopen nur wenig von der ersten unterscheiden konnte.

---

[1]) Bei der Ausführung dieses Dauerdestillationsversuchs half mir Herr cand. chem. F. May, dem ich hierfür herzlich danke. [2]) Vgl. z. B. S. Young, Distillation principles and progresses. S. 102. London 1922.

b) Die Reinigung und Prüfung der Fraktionen.

Zur Prüfung gelangten vornehmlich die flüchtige Fraktion Z_2 und die schwerstflüchtige X_R, die zunächst in folgender Weise behandelt wurden: Die Fraktionen wurden mit ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten geschüttelt, mit Wasser, Ammoniak und abermals mit Wasser, zuletzt mit reinstem, gewaschen. Nach Vortrocknung mit $CaCl_2$ wurde über BaO abdestilliert und dann bei abermaliger Destillation direkt in das Vorratsgefäss zur Dichtebestimmung destilliert. Die so behandelten Fraktionen zeigten folgende Daten:

Brechungsindex: Absolutmessung von $Z_2 : n_D^{20} = 1{\cdot}4604_2$, also denselben Wert wie das Ausgangsmaterial.

Differenzmessungen: $Z_8 = Z_2 \simeq X_R$. Fraktion Z_2 zeigte beim Vergleich mit X_R einen um $0{\cdot}00002_7$ höheren Index, doch übersteigt dieser Unterschied die Fehlergrenzen der Messung nicht mit Sicherheit.

Siedepunkt: Im Beckmannschen Molekulargewichtsbestimmungsapparat zeigten sich innerhalb 0·005° keine Differenzen.

Z_2 zeigte während 20 Minuten 2·030 bis 2·034° willkürlicher Skala
X ,, ,, 10 ,, 2·030 ,, 2·034° ,, ,,

Dichte: Eine Reihe von Messungen ergab zunächst wiederum einen Dichteunterschied von 0·02%, der jedoch, wie sich gleich zeigen wird, durch eine energischere chemische Reinigung beseitigt werden konnte (siehe 3c).

Prüfung auf CS_2: Mit alkoholischer Silberlösung und Anilin zeigten die Fraktionen:

Fraktion	Nach 15 Minuten	Nach 7 Stunden
Z_1	Graufärbung	deutlichen Niederschlag
Z_2 unbehandelt	negativ	negativ
Z_2 gereinigt	,,	,,
X_R ,,	,,	,,

Die weiterbehandelten Fraktionen Z_2 und X_R waren also frei von CS_2.

c) Die endgültigen Messungen.

Bei Destillationsversuchen mit Kahlbaums zweiter Handelssorte „Tetrachlorkohlenstoff gereinigt" in technischem Massstab hatte sich herausgestellt, dass dieser CCl_4 sich in der Dichte von dem reinsten CCl_4 um 0·1% unterschied. Es wurde festgestellt, dass diese grosse Differenz durch einen entsprechenden Gehalt an Benzol verursacht

worden war, welches durch Überführung in $C_6H_5NO_2$ am Geruch, durch Überführung in m-$C_6H_4(NO_2)_2$ am Schmelzpunkt erkannt wurde.

Nach diesem Befund bestand die Möglichkeit, dass auch im reinsten CCl_4 Spuren des schwerer flüchtigen Benzols die Ursache der gefundenen Dichtedifferenz sein konnten, und dass man durch dessen Beseitigung zu übereinstimmenden Daten für die Dichten der extremen Fraktionen gelangen konnte.

Es gelang nun in der Tat durch Anwendung von Nitriersäure die Dichteunterschiede der Fraktionen Z_2 und X_R zu beseitigen, die Vermutung jedoch, dass die Verunreinigung nur in Benzol bestanden hatte, bestätigte sich nicht, weil die flüchtigere Fraktion Z_2 ihre Dichte bei der Nitrierung änderte, die leichtere, schwerer flüchtige Fraktion aber, in der das Benzol sich hätte anreichern müssen, unverändert blieb. Die Natur der Verunreinigungen, welche die Dichteunterschiede verursacht hatte, konnte somit nicht festgestellt werden.

Zur endgültigen Reinigung wurden von den Fraktionen Z_2 und X_R je 42 g mit 13 g alkoholischer Kalilauge versetzt (10 g H_2O, 10 g KOH, 36·7 g Alkohol), 12 Minuten lang auf 60° erwärmt und dabei oft durchgeschüttelt[1]). Es wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und dann mit einem Gemisch von 10 g reinster destillierter HNO_3[2]) und 15 g reinster destillierter H_2SO_4 geschüttelt, auf 50° bis 60° erwärmt und während 25 Minuten des öfteren durchgeschüttelt. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, getrennt, säurefrei gewaschen und mit $CuSO_4$ getrocknet. Sodann wurde aus einem kleinen Fraktionierkolben mit einem geeichten Thermometer über $CuSO_4$ abdestilliert. Die hierbei beobachteten Siedepunkte waren:

	Z_2	X_R
Siedepunkt beob.	74·85	74·99
Druck	719·7/0	722·7/0
Fadenkorrektur	0·12	0·12
Siedepunkt bei 720 mm .	74·98	74·99
„ „ 760 mm .	76·74	76·74

Da infolge der Kleinheit der Substanzmengen (etwa je 25 g) keine Messungen im Spezialapparat ausgeführt werden konnten, sind diese Werte etwas ungenauer als die früheren, bei denen 74·95°/720 mm bzw. 76·71°/760 mm als Siedepunkt ermittelt wurde.

[1]) Bei längerem Schütteln auf der Schüttelmaschine tritt Gelbfärbung und eigentümlicher Geruch auf. [2]) Siehe etwa O. Hönigschmid und L. Birckenbach, Berl. Ber. 54, 1873. 1921.

Die so behandelten Fraktionen Z_2 und X_R zeigten bei abermaliger Bestimmung ihrer Dichten keine Unterschiede mehr, welche die Messungsfehler von $\pm 0{\cdot}002\%$ mit Sicherheit überschritten hätten, wie man aus Tabelle 2 entnehmen kann.

Tabelle 2. Endgültige Dichtemessungen.

Versuch Nr.	Dichte $d_4^{25.00}$ der vereinigten flüchtigen Fraktionen Z_2	Versuch Nr.	Dichte $d_4^{25.00}$ der schwerstflüchtigen Fraktion X_R
100	$1{\cdot}58417_6$	104	$1{\cdot}58414_3$
101	$1{\cdot}58416_7$	107	$1{\cdot}58417_9$
102	$1{\cdot}58411_3$	108	$1{\cdot}58414_3$
103	$1{\cdot}58411_8$	109	$1{\cdot}58413_3$
119	$1{\cdot}58410_1$	110	$1{\cdot}58417_8$
119	$1{\cdot}58410_9$	111	$1{\cdot}58411_1$
120	$1{\cdot}58413_9$	112	$1{\cdot}58410_9$
		113	$1{\cdot}58410_7$
		114	$1{\cdot}58411_2$
Mittel	$1{\cdot}58413_2$		$1{\cdot}58413_5$
mittl. Abw. vom Mittel	$\pm 0{\cdot}000025$		$\pm 0{\cdot}000023$
mittl. Fehler	$\pm 0{\cdot}000011$		$\pm 0{\cdot}000010$

C. Berechnung der oberen Grenze der Dampfdruckunterschiede der Isotopen des Tetrachlorkohlenstoffs.

Nachdem die Destillationsversuche mit CCl_4 keine Fraktionen mit nachweisbaren Dichteunterschieden ergeben haben, soll nunmehr versucht werden, aus der Messfehlergrenze eine obere Grenze für den Dampfdruckunterschied zweier benachbarter Isotopen zu ermitteln, wobei vorausgesetzt wird, dass die Dampfdruckkurve von Isotopengemischen weder Maximum noch Minimum aufweist. Wir benutzen zu diesem Zwecke eine von F. D. Brown[1]) aufgestellte und für unsere Zwecke umgeformte Gleichung:

$$\lg \frac{\xi}{L} = c \cdot \lg \frac{\eta}{M}, \tag{1}$$

deren Brauchbarkeit für Kolonnendestillationen mit binären Gemischen durch besondere Versuche nachgewiesen wurde[2]). In dieser Gleichung bedeuten ξ und η die in einem bestimmten Augenblick im Siedekolben befindlichen Mengen der Komponenten des zu destillierenden Gemisches, L und M die entsprechenden Mengen zu Beginn der

[1]) F. D. Brown, Trans. Amer. Chem. Soc. **1879**, 550. **1880**, 49, 304. **1881**, 517.

Destillation. Die Konstante c hängt mit dem Dampfdruckunterschied des Komponenten des binären Gemisches durch die Gleichung

$$c = 1 + k \frac{P_1 - P_2}{P_2} \tag{2}$$

zusammen. Der Zahlenwert der Konstanten k wurde für den benutzten Destillationsapparat empirisch zu 15·5 ermittelt[1]).

Weiterhin brauchen wir für die Rechnung Angaben über das Mengenverhältnis der möglichen fünf CCl_4-Arten, das sich ohne weiteres aus dem Mengenverhältnis der beiden Isotopen $Cl^{35}:Cl^{37} \simeq 3:1$ und einer einfachen Überlegung über die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der reagierenden Atome bei der Bildung des CCl_4 ergibt. Diese Mengen sowie die weiterhin gebrauchten Bezeichnungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Nr.	Stoff	Mol. Gew.	Relative Menge im Gemisch		Relative Dichte der reinen Substanz
			vor der Destill.	nach der Destill.	
1	CCl_4^{37}	160	$\alpha = \frac{1}{256}$	$\alpha(1 + \sigma_1)$	$1 + 2\varrho$
2	$CCl_3^{37}Cl^{35}$ . .	158	$\beta = \frac{4 \cdot 3}{256}$	$\beta(1 + \sigma_2)$	$1 + \varrho$
3	$CCl_2^{37}Cl_2^{35}$ . .	156	$\gamma = \frac{6 \cdot 9}{256}$	$\gamma(1 + \sigma_3)$	1
4	$CCl^{37}Cl_3^{35}$ . .	154	$\delta = \frac{4 \cdot 27}{256}$	$\delta(1 + \sigma_4)$	$1 - \varrho$
5	CCl_4^{35}	152	$\varepsilon = \frac{81}{256}$	$\varepsilon(1 + \sigma_5)$	$1 - 2\varrho$

σ_1 bis σ_5 sind die Bruchteile, um die sich die relativen Mengen α bis ε bei der Destillation verschieben. Da sich bei Isotopen die Massen wie die Dichten verhalten, so ergibt sich

$$\varrho = \frac{2}{156}.$$

Die Rechnung, die mit Hilfe meines Freundes K. F. Herzfeld durchgeführt wurde, ergibt:

---

[1]) Näheres siehe die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit über fraktionierte Destillation.

Aus $$\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon = 1$$
und $$\alpha\,(1+\sigma_1) + \beta\,(1+\sigma_2) + \gamma\,(1+\sigma_3) + \delta\,(1+\sigma_4) + \varepsilon\,(1+\sigma_5) = 1$$
folgt durch Subtraktion
$$\alpha\sigma_1 + \beta\sigma_2 + \gamma\sigma_3 + \delta\sigma_4 + \varepsilon\sigma_5 = 0. \tag{3}$$

Um die relative Dichteverschiebung durch die Destillation zu bekommen, beachtet man, dass
$$\frac{V_v}{V_n} = \frac{d_v}{d_n},$$
wenn V_v und d_n das spezifische Volumen und die Dichte vor der Destillation, V_n und d_n die entsprechenden Grössen nach der Destillation bedeuten. Die spezifischen Volumina lassen sich nach der Mischungsregel berechnen; also z. B.
$$V_v \text{ proportional } \frac{\alpha}{1+2\varrho} + \frac{\beta}{1+\varrho} + \frac{\gamma}{1} + \frac{\delta}{1-\varrho} + \frac{\varepsilon}{1-2\varrho}.$$

Da bei kleinem ϱ
$$\frac{\alpha}{1+2\varrho} = \alpha(1-2\varrho),$$
so folgt
$$\frac{V_n}{V_v} = \frac{d_n}{d_v}$$
$$= \frac{\alpha(1+\sigma_1)(1-2\varrho) + \beta(1+\sigma_2)(1-\varrho) + \gamma(1+\sigma_3) + \delta(1+\sigma_4)(1+\varrho) + \varepsilon(1+\sigma_5)(1+2\varrho)}{\alpha(1-2\varrho) + \beta(1-\varrho) + \gamma + \delta(1+\varrho) + \varepsilon(1+2\varrho)}.$$

Durch Ausmultiplizieren und Zusammenfassen erhält man
$$\frac{d_v}{d_n} = 1 + \varrho \cdot \frac{-2\,\alpha\sigma_1 - \beta\sigma_2 + \delta\sigma_4 + 2\,\varepsilon\sigma_5}{\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon + \varrho(-2\alpha - \beta + \delta + 2\varepsilon)}.$$
Da
$$\frac{d_v}{d_n} = 1 + \frac{d_v - d_n}{d_n} = 1 + \Delta,$$
so bekommt man für Δ die relative Dichtedifferenz
$$\Delta = \varrho\,\frac{2\,\varepsilon\sigma_5 + \delta\sigma_4 - \beta\sigma_2 - 2\,\alpha\sigma_1}{1 + \varrho(2\,\varepsilon + \delta - \beta - 2\,\alpha)}.$$

Im Nenner ist bei kleinem ϱ das Produkt neben 1 zu vernachlässigen, so dass wir erhalten:
$$\frac{\Delta}{\varrho} = 2\,\varepsilon\sigma_5 + \delta\sigma_4 - \beta\sigma_2 - 2\,\alpha\sigma_1 \tag{4}$$

Wir versuchen nunmehr, mit Hilfe des Destillationsgesetzes (1) für die unbekannten σ-Werte in (4) den zu berechnenden Dampfdruckunterschied einzuführen und wenden dazu (1) und (2) auf zwei be-

nachbarte CCl_4-Arten an, z. B. auf CCl_4^{37} und $CCl_3^{37}Cl^{35}$, und setzen die Zahlen des zweiten Destillationsversuchs (B 3) an, bei dem auf $^1/_{100}$ der Ausgangsmenge abdestilliert wurde:

$$\frac{\xi}{L} = \frac{\alpha(1+\sigma_1)}{100\,\alpha}; \quad \frac{\eta}{M} = \frac{\beta(1+\sigma_2)}{100\,\beta}.$$

Setzt man noch $k\,\frac{P_1 - P_2}{P_2} = u$, worin $u \ll 1$, so gilt:

$$\ln\frac{\alpha(1+\sigma_1)}{100\,\alpha} = (1+u)\ln\beta\frac{(1+\sigma_2)}{100\,\beta}.$$

Da $\ln(1+\sigma_1) \simeq \sigma$, folgt:

$$\ln\frac{1}{100} + \sigma_1 = (1+u)\left(\ln\frac{1}{100} + \sigma_2\right) = \ln\frac{1}{100} + u\ln\frac{1}{100} + \sigma_2 + \sigma_2 u;$$

$\sigma_2 u$ wird als quadratisches Glied vernachlässigt.

$$u \ln 100 = 4{\cdot}6\,u = \sigma_2 - \sigma_1.$$

Da wir unsere Überlegungen auf zwei beliebige benachbarte CCl_4-Arten anwenden können und annehmen dürfen, dass die Dampfdruckdifferenzen zwischen je zwei benachbarten CCl_4 gleich sind, so gilt

$$4{\cdot}6\,u = \sigma_2 - \sigma_1 = \sigma_3 - \sigma_2 = \sigma_4 - \sigma_3 = \sigma_5 - \sigma_4.$$

Daraus folgt:

$$\sigma_2 = \sigma_1 + 4{\cdot}6\,u; \quad \sigma_3 = \sigma_1 + 2\cdot 4{\cdot}6\,u; \quad \sigma_4 = \sigma_1 + 3\cdot 4{\cdot}6\,u;$$
$$\sigma_5 = \sigma_1 + 4\cdot 4{\cdot}6\,u.$$

Setzen wir diese Werte in (3) ein, so bekommen wir

$$\sigma_1(\alpha+\beta+\gamma+\delta+\varepsilon) + (\beta + 2\gamma + 3\delta + 4\varepsilon)\cdot 4{\cdot}6\,u = 0$$
$$\sigma_1 = -\,4{\cdot}6\,u\,(\beta + 2\gamma + 3\delta + 4\varepsilon)$$

und aus (4) erhält man durch Einsetzen der σ-Werte:

$$\frac{\Delta}{\varrho} = 2\,\varepsilon\,(4\cdot 4{\cdot}6\,u + \sigma_1) + \delta\,(3\cdot 4{\cdot}6\,u + \sigma_1) - \beta\,(\sigma_1 + 4{\cdot}6\,u) - 2\,\alpha\sigma_1$$
$$= 4{\cdot}6\,u\,[(8\,\varepsilon + 3\,\delta - \beta) - (2\,\varepsilon + \delta - \beta - 2\,\alpha)(\beta + 2\gamma + 3\delta + 4\varepsilon)].$$

Die Einsetzung der Zahlen für α bis ε liefert:

$$\frac{\Delta}{\varrho} = 4{\cdot}6\,u\cdot\frac{3}{4}$$

$$u = \frac{\Delta}{\varrho}\cdot\frac{4}{3\cdot 4{\cdot}6}.$$

Mit dem Messfehler[1]) $\Delta < 3 \cdot 10^{-5}$ und $\varrho = \frac{2}{156}$ folgt $u < 68 \cdot 10^{-5}$. Aus $u = 15{\cdot}5 \, \frac{P_1 - P_2}{P_2}$ folgt mit $P_2 = 720$ mm: $P_1 - P_2 < 0{\cdot}03$ mm.

Da bei $CCl_4 \, \frac{dt}{dp} = 0{\cdot}044^\circ$ pro Millimeter beträgt, so entspricht dem Dampfdruckunterschied von 0·03 mm ein Siedepunktsunterschied von höchstens rund 10^{-3} Grad für zwei Arten des CCl_4, die sich im Molekulargewicht um zwei Einheiten unterscheiden.

Über die Frage der Nullpunktsenergie lassen sich aus dem gefundenen unteren Grenzwert für den Dampfdruckunterschied zweier benachbarter CCl_4-Isotopen folgende Aussagen machen, wobei vorausgesetzt wird, dass die unter A. entwickelten Formeln auch für Flüssigkeiten gelten.

Für den Fall fehlender Nullpunktsenergie müsste nach S. 183 gelten:

$$\frac{3}{2}\frac{\beta \nu_1}{T} - \frac{3}{2}\frac{\beta \nu_2}{T} < \frac{0{\cdot}03}{750} = 4{\cdot}10^{-5},$$

wobei ν_1 und ν_2 die Schwingungszahlen zweier benachbarter CCl_4-Isotopen sind.

Da $\nu = k\sqrt{\frac{1}{M}}$, ist $\nu_2 = \nu_1 \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$, also obige Differenz:

$$\frac{3}{2}\frac{\beta \nu_1}{T}\left(1 - \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}}\right) < 4 \cdot 10^{-5}, \qquad \frac{3}{2}\frac{\beta \nu_1}{T}\left(1 - \sqrt{\frac{156}{158}}\right) < 4 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{3}{2}\frac{\beta \nu_1}{350}(0{\cdot}0064) < 4 \cdot 10^{-5}, \qquad \beta \nu_1 < 1{\cdot}4.$$

Für den Fall, dass Nullpunktsenergie vorhanden ist, müsste entsprechend gelten:

$$\frac{3}{24}\left(\frac{\beta}{T}\right)^2 (\nu_1^2 - \nu_2^2) < 4 \cdot 10^{-5}, \qquad \frac{3}{24}\left(\frac{\beta \nu_1}{T}\right)^2 \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right) < 4 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{3}{24}\left(\frac{\beta \nu_1}{250}\right)^2 \frac{2}{156} < 4 \cdot 10^{-5}, \quad \beta \nu_1 < 350 \sqrt{4 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{24}{3} \cdot \frac{156}{2}} < 55.$$

Nun gilt für feste Körper angenähert die Formel[2]):

$$c = \frac{(2\pi\nu)^3}{N\left(\sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}\right)^3} e^{-\frac{\lambda_0}{RT}},$$

[1]) Da Dichteunterschiede nicht zu konstatieren waren, so muss für Δ als obere mögliche Grenze der Fehler bei den Dichtemessungen eingesetzt werden.
[2]) K. F. Herzfeld, Kinetische Gastheorie, Formel (258).

setzt man darin
$$c = \frac{p}{RT}, \quad \frac{k}{m} = \frac{R}{M},$$
so ergibt sich
$$p = \frac{RT\nu^3\left(\sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}\right)^3}{N} e^{-\frac{\lambda_0}{RT}},$$

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{2{\cdot}3\,RT} + 3\log\nu + \log RT + \frac{3}{2}\log\frac{2\pi M}{RT} - \log N.$$

Nimmt man an, dass diese Gleichung auch für Flüssigkeiten Geltung hat und setzt man für die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, λ_0, den bei Zimmertemperatur geltenden Wert 8100 cal ein, setzt man ferner

$p = 720$ mm $\simeq 10^6$ dyn/cm²,
$T = 350°$,
R im Ausdruck $\frac{\lambda_0}{RT} = 1{\cdot}986$ cal, im übrigen $= 8{\cdot}313 \cdot 10^7$ Erg.,
$M = 156$,
$N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$,

so ergibt sich
$$\log\nu = 11{\cdot}87, \quad \nu = 7{\cdot}4 \cdot 10^{11}$$
und mit
$$\beta = \frac{h}{k} = 4{\cdot}78 \cdot 10^{-11}, \quad \beta\nu = 35.$$

Dieser Wert steht im Widerspruch mit dem Grenzwert, der unter der Annahme berechnet wurde, dass keine Nullpunktsenergie existiert; mit dem unter Annahme von Nullpunktsenergie berechneten Grenzwert ergibt sich kein Widerspruch. Die neuere Entwicklung hat das Vorhandensein von Nullpunktsenergie auch sonst wahrscheinlich gemacht.

Zusammenfassung.

1. Zur Feststellung etwaiger Dampfdruckunterschiede von Isotopen wurden umfangreiche Destillationen von CCl_4 ausgeführt. Es ergab sich, dass die erhaltenen Fraktionen keine Dichteunterschiede aufweisen, welche die Messfehler von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ überschreiten.

2. Aus dem Messfehler bei den Dichtebestimmungen der CCl_4-Fraktionen wird unter Benutzung einer empirischen Formel über die Wirksamkeit des benutzten Destillationsapparats berechnet, dass die Siedepunktsunterschiede von zwei Arten des CCl_4, deren Molekulargewichte sich um zwei Einheiten unterscheiden, nicht grösser als

10^{-3} Grad sein können. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Dampfdruckkurve von Isotopengemischen weder Maximum noch Minimum aufweist.

3. Aus dem gefundenen Grenzwert für den Dampfdruckunterschied zweier benachbarter Isotopen, $P_1 - P_2 < 0{\cdot}03$ mm, lässt sich unter Annahme fehlender Nullpunktsenergie ein Wert $\beta\nu < 1{\cdot}4$ ableiten, unter der Annahme vorhandener Nullpunktsenergie ein Wert $\beta\nu < 55$. Thermodynamisch berechnet sich ein Wert $\beta\nu = 35$. Das erhaltene Ergebnis spricht also für das Vorhandensein von Nullpunktsenergie.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterbrechungen in den Jahren 1919 bis 1922 in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums des Staates, München ausgeführt. Herrn K. Fajans danke ich herzlich für die erste Anregung, den Herren K. F. Herzfeld und F. Pollitzer für ihre wertvollen Ratschläge.

Dem van 't Hoff-Fonds spreche ich meinen besten Dank für die zur Verfügung gestellten Geldmittel aus.

Würzburg, Dezember 1928.

Versuche zur Ermittlung von Dampfdruckunterschieden von Isotopen durch fraktionierte Destillation. II.

Untersuchung von Fraktionen von in technischem Massstab durch die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]), Ludwigshafen destilliertem Chlor.

Von

H. G. Grimm und L. Braun[2]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 12. 28.)

Inhaltsangabe.

Durch die Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen wurden 60 Tonnen Chlor fraktioniert destilliert. Die extremen Fraktionen wurden auf eine etwaige Verschiebung des Mengenverhältnisses der Chlorisotopen untersucht. Es wird gefunden, dass eine solche Verschiebung nicht nachweisbar ist. Durch die Destillation hervorgerufene etwaige Atomgewichtsunterschiede müssen kleiner sein als 0·002 %.

Gleichzeitig mit den von H. G. Grimm[3]) ausgeführten Laboratoriumsversuchen führte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik[1]) (B.A.S.F.) auf unsere Bitte in grosszügiger Weise einen Fraktionierversuch mit 60 Tonnen flüssigem Chlor durch und stellte uns die Anfangs- und Endfraktion zur Untersuchung auf eine etwa erfolgte Verschiebung des Mengenverhältnisses der Chlorisotopen zur Verfügung.

A. Destillation von Chlor in technischem Massstabe.

Aus dem von der B.A.S.F. mitgeteilten Versuchsprotokoll entnehmen wir die folgenden Angaben: Die Fraktionierung von 60 Tonnen Chlor wurde in der in Fig. 1 skizzierten Apparatur vorgenommen und dabei nach dem in Fig. 2 enthaltenen Fraktionierschema wie folgt gearbeitet:

Kessel A wurde zweimal mit je 29 Tonnen flüssigem Chlor beschickt. Bei einem Druck von durchschnittlich 5 bis 6 Atm. im Kessel A und 3 bis 4 Atm. im Kessel F wurde durch D_1, C, R, D_2, E nach F destilliert derart, dass durchschnittlich 25 bis 30 kg Chlor pro Stunde übergingen und etwa 200 bis 210 kg pro Stunde durch B, St in den Kessel zurückflossen. Die beiden vereinigten Vorläufe I_1

[1]) Jetzt I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen. [2]) Auszug aus einem Teil der Dissertation von L. Braun. München 1924. [3]) H. G. Grimm, siehe die vorhergehende Arbeit.

wurden derart fraktioniert, dass stündlich etwa 10 kg Chlor übergingen bei einem Rücklauf von etwa 200 kg. Die vereinigten Rückstände I_2 von 6·55 Tonnen wurden mit gleicher Geschwindigkeit wie die vereinigten Vorläufe weiter fraktioniert.

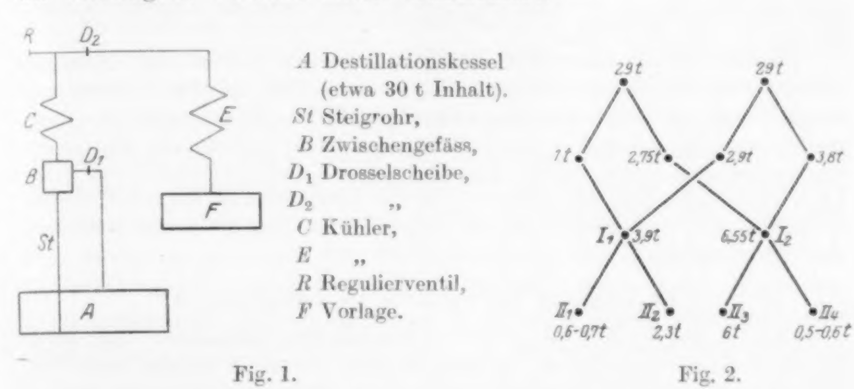


Fig. 1. Fig. 2.

B. Verarbeitung der Chlorfraktionen zur Prüfung auf etwaige Atomgewichtsunterschiede.

1. Allgemeines.

Bei isotopen Elementen und ihren Verbindungen ist bekanntlich die Differenz der Dichten gesättigter Lösungen proportional der Differenz der Atomgewichte der beiden Isotopen[1]). Um die durch Destillation erhaltenen Anfangs- und Endfraktionen II_1 und II_4 auf etwaige Atomgewichtsunterschiede zu prüfen, konnte daher die von Fajans und Lembert[1]) bereits bei den Bleiisotopen benutzte Methode der Messung der Dichte gesättigter Salzlösungen übernommen werden. Die Chlorfraktionen wurden hierzu in NH_4Cl übergeführt und die Dichteunterschiede der gesättigten Lösungen dieses Salzes durch eine Differenzmethode bestimmt. Das Ammoniumchlorid wurde gewählt, weil in ihm der Anteil des Chlors mit 64 Gewichtsprozent erheblich ist, und weil es relativ leicht aus dem Chlor herzustellen und zu reinigen ist, was von Bedeutung war, weil Fraktion II_4 durch 22% $CHCl_3$ verunreinigt war. Auch die Löslichkeit des NH_4Cl, die etwa 4·6 Mol/Liter beträgt, ist günstig; allerdings erfordert der grosse Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von etwa 0·056 Mol pro Grad und Liter besonders gute Temperaturkonstanz.

[1]) K. Fajans und M. Lembert, Z. anorgan. Chem. **95**, 297. 1916. Vgl. auch K. Fajans und J. Fischler, Z. anorgan. Chem. **95**, 284. 1916.

2. Reinigung der verwendeten Substanzen.

a) Wasser. Destilliertes Wasser wurde über $KMnO_4$ durch einen Quarzkühler destilliert, wobei der Vorlauf verworfen wurde. Wasser I.

b) Schwefelsäure. „Reine konzentrierte Schwefelsäure" wurde über Chromsäure aus einer Retorte destilliert; Vorlauf und Rückstand, die verworfen wurden, betrugen je etwa ein Drittel.

c) Ammoniak. Konzentriertes Ammoniak wurde zweimal aus einem nur aus Jenaer Glas bestehenden Destillationsapparat destilliert, mit Wasser I verdünnt und mit reiner Schwefelsäure neutralisiert. Das erhaltene Ammonsulfat wurde umkristallisiert und mit H_2SO_4 und $KMnO_4$ nach der Vorschrift von Richards[1]) von organischer Substanz befreit. Aus dem nochmals umkristallisierten Salz wurde durch reine Kalkmilch, die ebenfalls nach der Vorschrift von Richards bereitet wurde, das NH_3 ausgetrieben. Dieses NH_3 erwies sich bei der nephelometrischen Prüfung als chlorfrei.

3. Überführung von Chlor in Ammoniumchlorid.

Das den von der B.A.S.F. gelieferten Stahlflaschen entnommene Chlor wurde mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff ohne weitere Reinigung durch Vereinigung in der Chlorknallgasflamme zunächst in HCl übergeführt. Die Flamme wurde mittels eines gläsernen Knallgasbrenners in einem gläsernen Rundkolben erzeugt und der gebildete Chlorwasserstoff mit einem Überschuss an Wasserstoff in eine mit Wasser gefüllte eisgekühlte Vorlage übergeführt[2]). Die gewonnene Salzsäure wurde in einem nur aus Jenaer Glas bestehenden Destillationsapparat zweimal destilliert; dabei wurde zur Beseitigung von Brom und Jod etwas $KMnO_4$ in den Kolben gegeben. Die nicht weiter verwendeten Vor- und Nachläufe betrugen bei der ersten Destillation je ein Drittel, bei der zweiten Destillation je ein Viertel, so dass nur ein Sechstel zur Verarbeitung gelangte. Diese Salzsäure wurde mit Reinammoniak zu Ammoniumchlorid vereinigt, und dieses durch dreimalige Sublimation aus einem elektrisch geheizten Quarztiegel gereinigt. Die Sublimate schlugen sich an einem über den Tiegel gestülpten Becherglas aus Jenaer Glas nieder; es wurde nie bis zum letzten Rest sublimiert und von den Sublimaten nur der Teil verwendet, der bei leichtem Klopfen von der Glaswand abfiel. Die glänzend weissen Sublimate wurden vor ihrer Verwendung zu den Messungen noch einmal aus Wasser I umkristallisiert.

4. Messungen.

Um das aus den Fraktionen II_1 und II_4 erhaltene NH_4Cl auf Atomgewichtsunterschiede zu untersuchen, wurden bei 0° gesättigte Lösungen der Salze hergestellt und durch Ermittlung des Gewichts G eines in die Lösungen eingehängten Senkkörpers vom Volumen v und dem Vakuumgewicht g auf Dichteunterschiede untersucht. Es wurde also

$$G_{\mathrm{II}_1} = g - v \cdot d_{\mathrm{II}_1} \quad \text{mit} \quad G_{\mathrm{II}_4} = g - v \cdot d_{\mathrm{II}_4}$$

---

[1]) Richards, Z. anorgan. Chem. **61**, 320. 1909. [2]) Einzelheiten sind in der Dissertation von L. Braun, München 1924, beschrieben.

verglichen, worin die Indices auf die Cl_2-Fraktionen deuten (vgl. Fig. 2), aus denen das NH_4Cl dargestellt war, d die Dichte der Lösung bedeutet. Auf die Bestimmung der Absolutwerte von d_{II_1} und d_{II_4} wurde verzichtet.

Die Prüfung auf die Dichteunterschiede geschah wie folgt: In einem Weinholdgefäss, das mit schmelzendem Eis und Wasser gefüllt war, befand sich ein Reagenzrohr von etwa 40 mm Durchmesser und 120 cm³ Inhalt. In dieses Gefäss wurde bei etwa 30° gesättigte NH_4Cl-Lösung eingeführt und 1 Stunde lang kräftig gerührt, nachts im Kältebad stehen gelassen und tagsüber etwa 7 Stunden lang weitergerührt, 10 Minuten bis zum Absitzen der aufgewirbelten Kristalle gewartet und dann das Gewicht des Senkkörpers in der Lösung bestimmt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Messung wiederholt. Durch besondere Versuche, bei denen bis zu 24 Stunden gerührt wurde, wurde sodann festgestellt, dass die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Lösung und Bodenkörper nach 8stündigem Rühren völlig erreicht war. Einige besondere Versuchsreihen, sowie die Beobachtung des Temperaturgangs vor und nach den Messungen ergaben als mittlere Abweichung vom Mittel Temperaturschwankungen von $\pm 0{\cdot}004°$. Diese Schwankungen bewirken eine maximale Konzentrationsänderung von $\pm 0{\cdot}00144$ g NH_4Cl auf 100 g H_2O; das Volumen der entsprechenden Menge Lösung von ~ 122 cm³ ändert sich dadurch um $\pm 0{\cdot}00105$ cm³; die Dichte der Lösung um $\pm 0{\cdot}00023$%; das Gewicht des vom Senkkörper verdrängten Flüssigkeitsvolumens von etwa 10 g ändert sich dann um $\pm 2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ g. Der mittlere Fehler der weiter unten aufgeführten Einzelmessungen des Senkkörpergewichts von $\pm 6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ g ist also zum Teil auf die Temperaturschwankungen zurückzuführen.

Das Gewicht des eingetauchten Senkkörpers wurde mit Hilfe einer Torsionswage mit Dämpfung von Hartmann & Braun, Frankfurt, gemessen, die sich durch fast schwingungsfreie sofortige Einstellung des Waagebalkens auszeichnet; der Messbereich beträgt 0 bis 30 mg bzw. 30 bis 60 mg; die Skala erlaubt, 0·1 mg abzulesen und 0·01 mg zu schätzen.

Als Senkkörper diente ein zylindrischer, teilweise hohler und mit etwas Schrot gefüllter Glaskörper, dessen Volumen (etwa 9·5 cm³) und Vakuumgewicht so gewählt wurden, dass sein Gewicht in der Lösung $g - v \cdot d$ in den Messbereich 30 bis 60 mg fiel. Der Senkkörper wurde durch einen Kokonfaden am Waagebalken so aufgehängt, dass seine

Eintauchtiefe stets die gleiche war. Senkkörper und Kokonfaden wurden im allgemeinen mit Wasser, Alkohol und CCl_4 gereinigt und zwischen den Messungen in einem verschlossenen Gefäss bei 0° aufbewahrt. Der Faden wurde vor jeder Messreihe mit der zur Untersuchung gelangenden ein wenig verdünnten Lösung benetzt[1]).

Der Temperaturausgleich zwischen Senkkörper und Lösung erfolgte so rasch, dass schon nach wenigen Minuten mit den Ablesungen an der Waage begonnen und die Messung in etwa 30 Minuten beendet werden konnte.

Die Einstellungen der Waage und des Schwimmers erfolgten sowohl von „oben“, d. h. von Werten grösseren Gewichts als auch von „unten“ her, bis die Nullstellung der Waage genügend eingegrenzt war.

Nach Ausführung zahlreicher Vorversuche wurden schliesslich die in Tabelle 1 zusammengestellten endgültigen Messungen ausgeführt. Die mit * bezeichneten Messungen wurden nach erneuter Umsublimation der Salze angestellt; sie zeigen, dass die Dichte der gesättigten Lösung unverändert blieb.

Tabelle 1. Gewicht des in die gesättigten Lösungen von $NH_4Cl_{II_1}$ und $NH_4Cl_{II_4}$ eingetauchten Senkkörpers in Milligramm.

$NH_4Cl_{II_1}$	$NH_4Cl_{II_4}$
37·70	37·60
37·80	37·60
37·80	37·70*
37·85	37·90
37·80	37·90
37·85*	37·85
37.70	37·80*
37·90	37·80
37·80	37·80
37·72	37·75
37·80	37·83
Mittel: 37·79 ± 0·019	37·78 ± 0·032

Mittel aus allen Bestimmungen: $37·78_5 \pm 0·018$.

C. Diskussion der Messungsergebnisse.

Die Tabelle zeigt, dass die Gewichte des Senkkörpers in den zwei verschiedenen Lösungen sich innerhalb der erreichten Genauigkeit von ± 0·018 mg nicht unterscheiden.

1) Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. Phys. **53**, 15. 1894. **56**, 185. 1895.

Der Versuch, die Isotopen des Chlors durch fraktionierte Destillation von flüssigem Chlor in technischem Massstabe zu trennen, hat somit ein negatives Ergebnis gehabt.

Es erübrigt nur noch, die obere Grenze derjenigen Verschiebung der Mengenverhältnisse der Isotopen im Chlor zu berechnen, die innerhalb der Fehlergrenzen möglich ist. Nach Tabelle 1 ist der mittlere Fehler sämtlicher Messungen des Gewichts des Senkkörpers $\Delta = 0{\cdot}018$, d. h.:

$$G_1 - G_2 \leq 2\,\Delta = 0{\cdot}036 \text{ mg} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-5} \text{ g}. \tag{1}$$

Wenn g_1 und g_2 das Gewicht der Cl-Mengen bedeutet, die in dem vom Senkkörper verdrängten Lösungsvolumen v gelöst sind, so gilt weiter:

$$G_1 - G_2 = g_2 - g_1. \tag{2}$$

Da in beiden Lösungen in v cm³ die gleiche Molzahl n gelöst ist, gilt weiter:

$$n = \frac{g_1}{A'} = \frac{g_2}{A''}, \tag{3}$$

worin A' und A'' die mittleren Atomgewichte des Chlors in den beiden Chlorfraktionen bedeuten. Bezeichnet man nun mit x den im gewöhnlichen Chlor vorhandenen Bruchteil vom Atomgewicht $A_1 = 35$, mit δ_1 die mögliche Änderung von x bei der Fraktion II_1 nach der einen Seite, mit δ_2 die Änderung von x bei der Fraktion II_4 nach der anderen Seite, so gelten die Beziehungen:

$$A = x A_1 + (1 - x) A_2, \tag{4}$$

dabei ist $A = 35{\cdot}46$, $A_2 = 37$, $x = 0{\cdot}772$,

$$A' = (x + \delta_1) A_1 + (1 - x - \delta_1) A_2 \tag{5}$$

$$A'' = (x - \delta_2) A_1 + (1 - x + \delta_2) A_2. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) folgt:

$$A' - A'' = (\delta_1 + \delta_2)(A_1 - A_2).$$

Mit (2) und (3) folgt weiter:

$$G_1 - G_2 = g_2 - g_1 = n\,(A'' - A') = n\,(A_2 - A_1)\,(\delta_1 + \delta_2)$$

$$\delta_1 + \delta_2 = \frac{G_1 - G_2}{n\,(A_2 - A_1)}.$$

Der Senkkörper verdrängt nun etwa $9{\cdot}5$ cm³ Lösung mit $0{\cdot}0435$ Molen Cl. Daher:

$$\delta_1 + \delta_2 = \frac{3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}}{0{\cdot}0435 \cdot 2} = 4{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$$

$$A'' - A' = 4{\cdot}15 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 8{\cdot}30 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{A'' - A'}{A} = \frac{8{\cdot}30 \cdot 10^{-4}}{35{\cdot}46} = 2{\cdot}34 \cdot 10^{-5} = 0{\cdot}002\,\%.$$

Mit $x = 0{\cdot}772$ aus (4) folgt noch:

$$\frac{x + \delta_1}{x - \delta_2} = \frac{x + \delta_1 + \delta_2}{x} = 1 + \frac{4{\cdot}15 \cdot 10^{-4}}{0{\cdot}772} = 1{\cdot}00054 .$$

Die Rechnung zeigt also, dass die erhaltenen Chlorfraktionen bis auf 0·002% des Atomgewichts = 0·0008 Einheiten übereinstimmen. Der Unterschied des Gehalts an Cl_{35} in den extremen Fraktionen muss kleiner sein als $5 \cdot 10^{-4}$.

Zusammenfassung.

1. Chlorfraktionen, die die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., bei der Destillation von 60 Tonnen Chlor erhielt, wurden in NH_4Cl übergeführt und die Dichte gesättigter Lösungen dieses Salzes mit einer Torsionswaage bestimmt. Die Dichtemessungen ergaben völlige Übereinstimmung der verschiedenen Fraktionen innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

2. Eine durch die Fraktionierung des Chlors etwa erfolgte Verschiebung im Isotopengleichgewicht muss kleiner gewesen sein als die Verschiebung des Verhältnisses 77 : 23 im gewöhnlichen Chlor auf 77·04 : 22·96. Etwaige Atomgewichtsunterschiede müssen kleiner sein als 0·002% des Atomgewichts des gewöhnlichen Chlors (kleiner als 0·0008 Atomgewichtseinheiten).

3. Der Versuch, die Isotopen des Chlors durch fraktionierte Destillation zu zerlegen, hat somit ein negatives Ergebnis gehabt.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1923 bis 1924 in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums des Staates, München, ausgeführt.

Der I.G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen, früher Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Indigoabteilung, Chlorfabrikation, sprechen wir für die technische Fraktionierung von 60 Tonnen Chlor und die Überlassung der Anfangs- und Endfraktionen unseren verbindlichsten Dank aus.

Ebenso danken wir dem van 't Hoff-Fonds für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Würzburg, Dezember 1928.

Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen.

(Ein Beitrag zum Problem der anomalgrossen Wirkungsquerschnitte.)

Von

H. Kallmann und **F. London.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Berlin.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 28.)

Inhaltsverzeichnis.

Bei der Deutung der Versuche über sensibilisierte Fluorescenz, sowie der Energieübertragung bei gewissen chemischen Reaktionen, schien wiederholt die Annahme unentbehrlich, dass atomare Systeme bereits auf Entfernungen hin in Austausch ihrer Anregungsenergie treten können, welche weit ausserhalb ihrer gaskinetischen Wirkungssphären liegen, so dass man sich eine Übertragung der Energie durch Stoss nicht recht vorstellen konnte. Andererseits schien die naheliegende Deutung, dass sich die Atome bei diesen Prozessen ihre Energie gegenseitig zustrahlten, nicht ohne weiteres angängig, weil die Energieaufnahme nicht an eine im optischen Sinne „scharfe“ Resonanz geknüpft ist, sondern mit grosser Intensität noch in Gebieten stattfindet, in welchen von optischer Absorption keine Rede

mehr ist. Schliesslich schien das häufig in diesem Zusammenhange beobachtete Mitwirken auch von verbotenen Übergängen ein deutlicher Hinweis dafür zu sein, dass es sich hierbei nicht um ein optisches Phänomen handeln könne.

Wir wollen im folgenden zu zeigen versuchen, dass diese Erscheinungen durch ein quantenmechanisches Resonanzphänomen zu deuten sind und in einfacher Weise einer rohen rechnerischen Behandlung zugänglich gemacht werden können[1]).

I. Allgemeiner Teil.

§ 1. Einiges über quantenmechanische Resonanz.

In seiner IV. Mitteilung bemerkt SCHRÖDINGER[2]) einen eigentümlichen Zug seiner Dispersionstheorie, dass nämlich nach ihr im Falle der Resonanz bereits ohne Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung keine „Resonanzkatastrophe" eintreten kann, da gemäss dem Erhaltungssatze für $\psi\bar{\psi}$ durch keine äussere Einwirkung eine Eigenschwingung höher als bis zum Betrage Eins angeregt werden kann. Wenn man unter Vernachlässigung der Strahlungsdämpfung die Einwirkung einer monochromatischen Welle auf ein Atom in unmittelbarer Nähe einer Resonanzstelle im einzelnen verfolgt, so findet man ein allmähliches Hinauf- und Hinunterpendeln eines gewissen Bruchteils der Anregung zwischen denjenigen beiden Zuständen des Atoms, deren Sprungfrequenz angenähert in Resonanz mit der betreffenden Einstrahlung steht; dieser Vorgang würde sich in Erscheinungen äussern, welche denen der anomalen Dispersion sehr ähneln: Man erhält in der Nachbarschaft der Resonanzlinie eine Zone, in welcher der Brechungsindex in umgekehrtem Sinne frequenzabhängig ist, als es ausserhalb jener Zone der Fall ist, und gleichzeitig ist die Absorption dort relativ stark. Die Breite der Zone „anomaler Dispersion" ist abhängig von der Intensität der einfallenden Strahlung, sie verbreitert sich proportional der Intensität derselben.

[1]) Die hier behandelten Fragen sind früher bereits mehrfach Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen. Zu nennen sind vor allem die Arbeiten von L. MENSING, Z. Physik **34**, 611. 1925, J. HOLTSMARK, Z. Physik **34**, 722. 1925, L. NORDHEIM, Z. Physik **36**, 496. 1926. Es ist erstaunlich, wie nahe insbesondere die an letzter Stelle genannte Arbeit mit den schwerfälligen und tastenden Methoden der korrespondenzmässigen Quantentheorie bereits an die quantenmechanische Auffassung dieser Vorgänge vorgedrungen ist. [2]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Phys. **81**, 109. 1926.

Indessen schien bisher diese Bemerkung wenig Interesse zu haben, da in Wirklichkeit die natürliche Breite der Spektrallinien grösser ist als diese theoretische Zone: Würde man selbst die Intensität der Solarkonstanten in Form einer monochromatischen Strahlung auffallen lassen, so wäre der Effekt noch nicht hinter der natürlichen Linienbreite zu erkennen. Daraus ist zu entnehmen, dass die ganze Rechnung in dieser Form nicht sachgemäss ist, da die Effekte der spontanen Emission (Strahlungsdämpfung), welche für die natürliche Breite der Spektrallinien verantwortlich sind, entgegen den Voraussetzungen jener Rechnung nicht vernachlässigt werden können. Man kann sich das auch daran verdeutlichen, dass die Periode des Hinauf- und Hinunterpendelns ausserordentlich lange dauern würde, da das elektromagnetische Feld einer Lichtwelle ungemein schwach ist. Infolgedessen kommt es gar nicht zur vollen Ausbildung dieses periodischen Vorgangs, denn die Verweilzeit in dem angeregten Zustand ist sehr viel kürzer: im allgemeinen ist der Koeffizient der spontanen Emission erheblich grösser als der der erzwungenen Emission.

Könnte man jedoch die Intensität der einfallenden Welle derart erhöhen, dass die Periode des Hinauf- und Hinunterpendelns kurz ist verglichen mit der mittleren natürlichen Lebensdauer ($\sim 10^{-8}$ sec), so dürfte es wohl berechtigt sein, von der spontanen Strahlung in erster Näherung abzusehen. Weiterhin sieht man unmittelbar ein, dass gegenüber derartig intensiven Anregungen, welche, sagen wir, bereits in 10^{-12} sec wirksam sind (also in Zeiten, welche nur etwa 1000 Perioden der charakteristischen Strahlung des Atoms enthalten), Resonanz noch bei einer Verstimmung um Bruchteile eines Tausendstels der Frequenz[1]) eintreten wird. Denn die Schwebungen infolge dieser Verstimmung dauern bereits länger als die Periode der Pendelung. Könnte man solche Intensitäten zur Anwendung bringen, so bekäme man also eine ganz ausserordentliche Verbreiterung des Resonanzgebiets über das optisch bisher bekannte hinaus; man würde diese Verbreiterung als das Symptom einer ausserordentlichen Verkürzung der Lebensdauer unter der starken „Pump"wirkung des Feldes (erzwungene Emission) weit unter die natürliche Lebensdauer des Zustands herab aufzufassen haben.

Nun ist es wohl kaum möglich, die hierzu nötigen Feldintensitäten unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen einem Lichtstrahl zu

[1]) D. h. $\Delta\nu \sim 100\ \mathrm{cm}^{-1}$, also für optische Verhältnisse eine völlige Verstimmung.

entnehmen. Aber es besteht offenbar die Möglichkeit, zu starken Wechselfeldern zu gelangen, wenn man in die unmittelbare Nähe einer atomaren Lichtquelle einen atomaren Resonator als Reagens bringt. Das aber ist offenbar die Versuchsanordnung der sensibilisierten Fluorescenz: Angeregte *Hg*-Atome etwa in *Na*-Dampf. Wir behaupten nun und wollen es im folgenden genauer belegen, dass die charakteristischen Eigenschaften der als „Stösse zweiter Art" bezeichneten Umsetzungen der Anregungsenergie von atomaren Systemen in dem hier qualitativ geschilderten Sinne als quantenmechanische Resonanz zu deuten sind, dass wegen der grossen Stärke der atomaren Felder diese Resonanz nicht zu sehr scharf genug zu sein braucht, dass der Umsatz der Energie noch auf Entfernungen stattfindet, welche die gaskinetischen Atomradien weit übersteigen, und dass schliesslich diese Umsetzungen mit einer solchen Schnelligkeit vor sich gehen, welche es durchaus rechtfertigt, wenn wir von vornherein die Strahlungsdämpfung vernachlässigen.

§ 2. Quantenmechanische Theorie des Energieaustausches zwischen Atomen[1]).

1. Wir betrachten zwei Atome; ihre stationären Zustände seien beschrieben durch die Eigenfunktionen u_k bzw. v_k mit den Termenergiewerten E_k bzw. F_k, welche jede für sich einzeln die SCHRÖDINGERsche Wellengleichung

$$[H, u_k] = E_k u_k \quad \text{bzw.} \quad [G, v_k] = F_k v_k \tag{1}$$

erfüllen; H und G sind die Operatoren, die den Hamiltonfunktionen der einzelnen Atome zugeordnet sind. Wenn wir beide Atome in einer zunächst festgehaltenen Entfernung R zur Wechselwirkung bringen, so möge noch ein Wechselwirkungspotential[2]) W in Erscheinung treten, abhängig von den Variabeln der beiden Atome und ihrem relativen Abstand R; es lautet also die Wellengleichung für das Gesamtsystem

$$[H, \psi] + [G, \psi] + W \cdot \psi - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{2}$$

[1]) P. A. M. DIRAC, Ann. Phys. **112**, 661. 1926. Vgl. E. SCHRÖDINGER, Ann. Phys. **83**, 956. 1927.

[2]) W setzt sich streng genommen aus dem optischen Wechselfeld, welches prop $\frac{1}{r}$ ins Unendliche geht, und dem sogenannten elektrostatischen Glied zusammen, welch letzteres im Unendlichen wie $\frac{1}{r^3}$ (oder — bei verbotenen Übergängen — mit noch höheren Potenzen von $\frac{1}{r}$) verschwindet. Für die hier in Frage kommenden (verglichen mit der kleinen Lichtwellenlänge) Atomabstände kommt wesentlich nur der letztere Bestandteil in Frage.

Es bestehe für je zwei spezielle Zustandspaare der Atome mit den Eigenwerten E_k, E_j bzw. F_k, F_j angenähert Resonanz der zugehörigen Sprungfrequenzen, d. h. zwischen diesen vier Grössen bestehe die Relation

$$E_k - E_j = F_k - F_j - \sigma \quad \text{oder} \quad E_k + F_j = E_j + F_k - \sigma \qquad (3)$$

Hierbei gibt $\frac{\sigma}{h}$ die Abweichung von scharfer Resonanz (siehe nebenstehendes Niveauschema) in $\sec^{-1}$ cm. Für alle anderen Zustände möge eine Resonanz von vergleichbarer Schärfe nicht vorliegen.

Wir gehen aus von einem Zustand, in welchem die Eigenwerte E_j und F_k angeregt sind und berechnen den Einfluss der Wechselwirkung W, welche wir als eine Störung behandeln. Hierbei beschränken wir uns auf die Berechnung der sogenannten „nullten Näherung“. Des weiteren machen wir noch die Vernachlässigung, dass wir von der Entartung infolge der Gleichheit der Elektronen absehen. Diese Vernachlässigung ist gerechtfertigt, solange wir uns auf Resonanz von „optisch erlaubten“ Übergängen beschränken, weil die fortgelassenen auf der Gleichheit der Elektronen beruhenden Wirkungen (es sind das dieselben, welche als homöopolare Kräfte gedeutet wurden) wie $\sim e^{-\frac{R}{a}}$ (a von der Grössenordnung des Atomdurchmessers) also sehr schnell abklingen, die der Resonanzwirkungen dagegen wie $\sim \frac{1}{R^3}$. Im Falle der „verbotenen“ Übergänge müsste man sie berücksichtigen, wir wollen uns der Einfachheit zu Liebe hier nicht damit beschweren, obwohl im Prinzip diese Wirkungen vollständig bereits früher[1]) behandelt wurden und nur zu übernehmen wären. Aber sie scheinen uns nicht das Wesentliche der Sache hier zu enthalten.

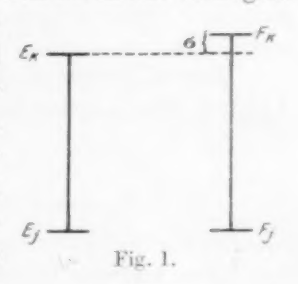


Fig. 1.

2. Unter diesen Voraussetzungen führt nach der Methode der Variation der Konstanten folgender Ansatz[2]) zu der von uns gesuchten Lösung von (2):

$$\left.\begin{aligned} \psi = f u_k v_j e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k + F_j)t} + g u_j v_k e^{\frac{2\pi i}{h}(E_j + F_k)t} \\ + \cdots \text{Glieder kleinerer Grössenordnung.} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

---

[1]) F. London, Z. Physik **50**, 24. 1928. [2]) Zur Begründung dieses Ansatzes vgl. E. Schrödinger, Ann. Phys. **83**, 956. 1927.

Hierbei seien f und g langsam veränderliche Funktionen der Zeit allein. Machen wir für f und g den Ansatz

$$f = \Phi e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi t}, \qquad g = \Gamma e^{\frac{2\pi i}{h}\gamma t}, \tag{5}$$

so folgt aus (2) und (3) zunächst

$$\varphi - \sigma = \gamma \tag{6}$$

und weiterhin für Φ, Γ, φ das Säkularproblem

$$\left.\begin{aligned} \Phi(W_{11} + \varphi) + \Gamma W_{12} &= 0, \\ \Phi W_{12} + \Gamma(W_{22} - \sigma + \varphi) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Hierbei bedeutet (alle Integrale über den Konfigurationsraum beider Atome erstreckt):

$$\left.\begin{aligned} W_{11} &= \int W u_k^2 v_j^2, \\ W_{22} &= \int W u_j^2 v_k^2, \\ W_{12} &= \int W u_k u_j v_k v_j. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Diese Grössen W_{ik} sind, da über die atomaren Variabeln integriert ist, nur noch von R und den Atomzuständen abhängig. Das homogene Gleichungssystem (7) ist für diejenigen Werte von φ auflösbar, für welche

$$\begin{vmatrix} W_{11} + \varphi & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} - \sigma + \varphi \end{vmatrix} = 0 \tag{9}$$

ist, also für

$$\varphi_{1;2} = \frac{\sigma - W_{11} - W_{22}}{2} \pm \sqrt{W_{12}^2 + \frac{(\sigma + W_{11} - W_{22})^2}{4}}$$

oder

$$\varphi_{1;2} = \frac{\sigma^*}{2} - W_{11} \pm \sqrt{W_{12}^2 + \frac{\sigma^{*2}}{4}} \tag{10}$$

wenn wir mit

$$\sigma^* = \sigma + W_{11} - W_{22} \tag{10a}$$

eine durch Wechselwirkung modifizierte Resonanzunschärfe bezeichnen; im allgemeinen sind σ^* und σ nicht sehr voneinander verschieden. Mit den Werten φ aus (10) erhält man folgende Lösungen von (7)

$$\Phi : \Gamma = -\beta : 1 \pm \sqrt{1 + \beta^2}. \tag{11}$$

Hierbei ist als Abkürzung benutzt

$$\beta = \frac{2 W_{12}}{\sigma^*} = \frac{2 W_{12}}{\sigma + W_{11} - W_{22}}. \tag{12}$$

Der Ansatz (4) führt also zu folgenden stationären Lösungen:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \left\{-\beta u_k v_j + \left(1+\sqrt{1+\beta^2}\right) u_j v_k\right\} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k+F_j+\varphi_1)t} \\ \psi_2 &= \left\{-\beta u_k v_j + \left(1-\sqrt{1+\beta^2}\right) u_j v_k\right\} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k+F_j+\varphi_2)t}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Diese Funktionen — welche noch mit einem Faktor

$$\left[2\left(1+\beta^2 \pm \sqrt{1+\beta^2}\right)\right]^{-1/2}$$

zu normieren wären — beschreiben stationäre Zustände, welche sich ergeben, wenn man das Atompaar sehr langsam (adiabatisch) von grosser Entfernung ($\beta = 0$) ausgehend zusammenführt. ψ_1 entspricht dem Fall, dass ursprünglich u_j und v_k angeregt war, ψ_2 der anderen Möglichkeit u_k und v_j. Lineare Superpositionen von (13) liefern allgemeinere Lösungen von (2), welche jedoch nicht stationär sind.

§ 3. Der Elementarprozess der Energieübertragung.

1. Die Funktionen (13) zeigen, dass bei adiabatischer Annäherung der Atome beide Anregungsmöglichkeiten mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu erwarten sind: Ist ursprünglich $u_j v_k$ angeregt, so ist die Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}$, dass $u_k v_j$ vorgefunden wird, wenn die Wechselwirkung W_{12} in Einheiten $\frac{\sigma^*}{2}$ gemessen $= \beta$ ist,

$$\mathfrak{W}_{\text{adiab}} = \frac{1}{2} \frac{\beta^2}{1+\beta^2+\sqrt{1+\beta^2}} \quad (14)$$

(26)

Das ist nicht etwa so zu verstehen, dass, wenn die Atome adiabatisch wieder auseinandergehen, eine Anregung mit der Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}_{\text{adiab}}$ vorgefunden wird. Vielmehr, wenn die Atome adiabatisch wieder getrennt werden, geht die Anregungswahrscheinlichkeit mit abnehmendem β wieder auf ihren ursprünglichen Wert 0:1 zurück. ? Die Aussage (14) bezieht sich auf eine Messung des Anregungszustands der einzelnen Atome während der Wechselwirkung β, oder auch bei plötzlicher Trennung der Atome, nachdem die Wechselwirkung vorher adiabatisch den Wert β erreicht hat.

Beides ist aber im allgemeinen nicht das Ziel der experimentellen Fragestellung: Während der Wechselwirkung β ist die Energie des einzelnen Atoms nicht scharf definiert, man beobachtet in Wirklichkeit das Atom während der ungleich viel längeren Zeit zwischen zwei Zusammenstössen. Ausserdem kommen die Atome mit annähernd derselben Geschwindigkeit zusammen, mit der sie sich wieder trennen;

man kann allgemein nicht den **einen** Vorgang adiabatisch auffassen und den anderen nicht.

2. Die Frage ist vor allem, ob die gaskinetischen Geschwindigkeiten überhaupt als **adiabatisch** aufzufassen sind — wäre das der Fall, so bekäme man also auf diese Weise niemals nennenswerte Anregung.

Dazu nehmen wir aus der allgemeinen Lösung von (2), welche sich aus den stationären Lösungen (13) durch lineare Superposition darstellt, diejenige spezielle Linearkombination von ψ_1 und ψ_2, welche ein **plötzliches** Eintreten der Wechselwirkung β zur Zeit $t = 0$ darstellt, in welchem Augenblick nur u_j und v_k angeregt seien. Diese Lösung ist selbstverständlich nicht stationär, sie lautet:

$$\left.\begin{aligned}\Psi = \frac{1}{2\sqrt{1+\beta^2}}(\psi_1 - \psi_2) = \frac{1}{2}\Bigg\{&\frac{\beta u_k v_j - u_j v_k}{\sqrt{1+\beta^2}}\left(e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_2 t} - e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_1 t}\right)\\ &+ u_j v_k\left(e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_2 t} + e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_1 t}\right)\Bigg\}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k + F_j)t}\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Das Quadrat des Absolutbetrags des Koeffizienten von $u_k v_j$ hierin

$$\left.\begin{aligned}|c|^2 &= \frac{\beta^2}{1+\beta^2}\sin^2\frac{\pi}{h}(\varphi_2 - \varphi_1)\,t\\ &= \frac{\beta^2}{1+\beta^2}\sin^2\frac{\pi}{h}\,\sigma^*\sqrt{1+\beta^2}\,t = \mathfrak{W}(\sigma^*, \beta, t)\end{aligned}\right| \quad (16)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}$ an, zur Zeit t bei plötzlicher Trennung der Atome die Anregung $u_j v_k$ in diejenige von $u_k v_j$ verwandelt vorzufinden.

Wir machen uns das Ergebnis von (14) bzw. (16) durch einige Diagramme deutlich. Wir tragen in Fig. 2 oben die adiabatisch veränderte Wechselwirkung β als Funktion der Zeit, darunter die Ausbeute an angeregten Atomen gemäss (14) ein.

Bringt man dagegen die Atome **adiabatisch zusammen**, dann aber **plötzlich auseinander**, so erhält man Fig. 3.

Kommen die Atome **plötzlich** zusammen und trennen sich nach τ sec wieder **ebenso plötzlich**, so erhält man das Diagramm Fig. 4.

Dieser Fall wird durch (16) beschrieben, wenn wir dort für t die Dauer τ der Passage einsetzen.

Als **adiabatisch** erweist sich eine Passage, wenn sich β während einer grossen Anzahl von Perioden von (16) nur sehr wenig ändert; nur **dann** kann das System den Änderungen von β folgen. Bei einer Resonanzunschärfe von 100 cm^{-1} und einem Wert für β etwa zwischen 0

und 1, berechnet man in (16) für die Dauer einer Austauschperiode $2{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$ sec bis $3{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$ sec. Andererseits durchläuft bei mittleren Geschwindigkeiten von $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec das Atom ein Gebiet von ato-

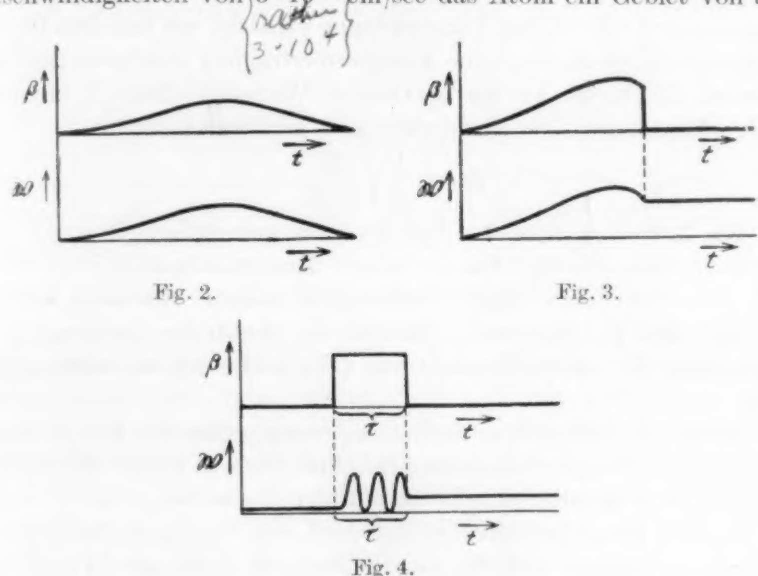


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 4.

marer Grössenordnung (10^{-8} cm) ebenfalls etwa in $3{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$ sec. Es ist also nicht am Platze, die Wechselwirkung als adiabatisch aufzufassen. Bei besserer Resonanz wird es noch weniger möglich sein, den Vorgang als adiabatisch aufzufassen, denn je besser die Resonanz wird, desto langsamer wird die Austauschfrequenz in (16).

3. In Wirklichkeit wird nun β nicht, wie in Fig. 4 angenommen, sich plötzlich ändern, sondern etwa wie Fig. 5 zeigt, schnell zu einem Maximalwert β_m ansteigen und ihn wieder verlassen. In diesem Falle bekommt man aber eine vernünftige Abschätzung, wenn man die gestrichelte Kurve zugrunde legt[1]). Man entnimmt also (16) einen Näherungswert für die Anregungswahrscheinlichkeit, wenn man für β den Maximalwert β_m einsetzt. Da die Dauer τ der Passage mit der

Fig. 5.

[1]) Dieses Verfahren könnte man noch genauer begründen, wir wollen aber hier nicht näher darauf eingehen.

Geschwindigkeit der Atome unregelmässig wechselt, wird man über die Zeit mitteln, vorausgesetzt, dass nicht die Dauer der Periode von (16) die des Zusammenstosses erheblich überschreitet. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir aus (16) für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Energieübertragung stattgefunden hat, während die Atome bis zur maximalen Wechselwirkung β_m einander mit gaskinetischer Geschwindigkeit sich genähert haben:

$$\mathfrak{W} = \frac{1}{2} \frac{\beta_m^2}{1 + \beta_m^2}. \tag{17}$$

Die Mittelung über die Zeit ist nicht gerechtfertigt, wenn die Periode von (16) die Dauer eines Zusammenstosses erheblich überschreitet. Dieser Fall tritt bei scharfer Resonanz tatsächlich ein, und wir werden ausführlich die durch ihn hervorgerufene Begrenzung der Anwendbarkeit von (17) Rechnung zu tragen haben (§ 5).

Die in (17) bzw. (16) enthaltenen Aussagen über den Elementarprozess der Energieübertragung bei einer Passage zweier Atome werden wir im folgenden eingehend mit den Tatsachen vergleichen. —

4. Eine Frage prinzipieller Art wird sich bei dieser Betrachtung aufgedrängt haben, auf die wir die Antwort nicht schuldig bleiben möchten. Unsere Formeln bleiben ungeändert, wenn wir σ^* durch $-\sigma^*$ ersetzen. Das bedeutete also gleichermassen Energieübergang, gleichgültig, ob nun die Gesamtenergie beider Atome zusammengenommen um σ^* wächst oder abnimmt. Die Frage ist: Wo stammt die Energie her, um diese Zu- und Abnahme zu bilanzieren? Die übliche Auffassung der Stösse zweiter Art regulierte die Energiebilanz aus der Translationsenergie.

In unserer Darstellung tritt die Translationsbewegung der Atome nicht explizit auf. Wir haben insofern einen provisorischen Weg eingeschlagen, als wir die Lage der Atome nicht durch ihren quantenmechanischen Wellenvorgang beschreiben, sondern als zeitlich veränderlichen Parameter behandeln. Das ist in erster Näherung durchaus gerechtfertigt: der Eigenwert spielt dann dem Parameter gegenüber die Rolle eines Kraftpotentials [1]). Wenn beim Durchlaufen der Umgebung eines Atoms dieses Kraftpotential um den Betrag σ wächst,

[1]) Ein strenger Beweis dieser durchaus einleuchtenden Behauptung müsste allerdings noch erbracht werden. Die Berechtigung, die Atome durch Korpuskeln statt durch Wellen zu beschreiben, kann wohl dem Umstand entnommen werden, dass die Gase unter gewöhnlichen Bedingungen nicht entartet sind.

so habe ich diese Energie zur Änderung des Parameters aufzuwenden, sie wird also, wenn der Vorgang von selbst vor sich geht, der Translationsenergie entzogen. Ist die Translationsenergie hierfür zu klein, so wird die Relativbewegung der Atome gebremst, es tritt keine Anregung ein: bei der Trennung durchlaufen die Atome dieselbe Potentialdifferenz wie beim Zusammenkommen. Der Vergang ist also in Wirklichkeit nicht für $+\sigma^*$ und $-\sigma^*$ symmetrisch

Man erhält hier neuartige Kraftäusserungen der Atome, beruhend auf einer quantenmechanischen Resonanzerscheinung, ähnlich denen der homöopolaren Bindung, aber in charakteristischer Weise von jenen verschieden[1]).

§ 4. Kinetische Theorie des Energieaustausches.

Der Elementarprozess, den wir im vorigen Abschnitt behandelt haben, kommt als solcher experimentell nicht unmittelbar zur Beobachtung. Die Aufgabe, vor welche wir uns gewöhnlich gestellt sehen, lautet vielmehr: Es seien in der Volumeinheit N_1 (angeregte) Atome der Sorte A im Zustand E_j und N_2 (anzuregende) Atome der Sorte B im Zustand F_k, welche sich in unregelmässiger Temperaturbewegung befinden; wieviel Atome der Sorte B werden im Zeitelement dt in den Zustand F_j gebracht?

1. Sei $\bar{v}$ die zu der betreffenden Temperatur gehörige mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Atomsorten, so finden zwischen ihnen im Zeitelement dt auf eine Minimalentfernung, welche zwischen R und $R + dR$ liegt, in der Volumeinheit

$$Z(R)\,dR\,dt = 2\pi N_1 N_2 \bar{v} R\,dR\,dt \tag{18}$$

Zusammenkünfte statt. Hierbei ist nicht berücksichtigt worden, dass infolge der atomaren Kraftfelder die nahen Begegnungen statistisch anders zu bewerten sind. Man vergewissert sich aber leicht, dass der Fehler, den wir hierdurch begehen, im folgenden keine Rolle spielt, wenn wir voraussetzen, dass die Anregung der Atome B mit Energiefreigabe verbunden ist. Ist es dagegen zur Anregung der Atome notwendig, Energie aus der Translationsbewegung zu entnehmen, so bleibt der Ansatz (18) nur richtig, wenn die Translationsenergie die Resonanzunschärfe erheblich übertrifft. Diese Voraussetzung wollen wir im folgenden machen. Wenn sie nicht erfüllt ist, hätte man in (18) einen Boltzmannfaktor mitzuführen, in welchem als Energie vor

---

[1]) In einem speziellen Falle wurde eine derartige Wechselwirkung kürzlich von Hylleras näher untersucht (Z. Physik 51, 150. 1928).

allem die am Ende des vorigen Abschnitts erwähnte Resonanzwirkung einzusetzen wäre. Nehmen wir weiter zunächst an, dass jede dieser Zusammenkünfte (18) so lange dauert, dass wir die Anregungswahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}$ nach (17) berechnen dürfen, so erhalten wir für die Anzahl der anregenden Zusammenkünfte im Zeitintervall dt pro Volumeinheit:

$$dt\int_0^\infty \mathfrak{W}\cdot Z(R)\,dR = N_1 N_2 \bar{v}\,dt\int_0^\infty \frac{1}{2}\,\frac{\beta_m^2}{1+\beta_m^2}\cdot 2\pi R\,dR. \tag{19}$$

Hierin ist β_m Funktion von R, wir haben für jede Begegnung zweier Atome auf die Minimaldistanz R jeweils den Maximalwert der Wechselwirkung $W_{12}(R)$, gemessen in der relativen Unschärfe $\frac{\sigma^*}{2}$, der Resonanz einzusetzen und über alle Begegnungen in der ihnen eigenen Häufigkeit Z zu integrieren.

2. Die in (19) angegebene Zahl der anregenden Passagen ist dieselbe, wie die Zahl der gaskinetischen Zusammenstösse von Atomen wäre, welche einen Wirkungsquerschnitt von der Grösse

$$q = \pi\int_0^\infty \frac{\beta_m^2 R\,dR}{1+\beta_m^2} = \pi\int_0^\infty \frac{R\,dR}{1+\left(\frac{\sigma^*}{2\,W_{12}}\right)^2} \tag{20}$$

haben. Man kann diese Grösse q daher als einen „scheinbaren Wirkungsquerschnitt" für die betreffende Energieübertragung bezeichnen. Er hat mit den gaskinetischen Querschnitten unmittelbar nichts zu tun; er ist, wie wir sehen werden, im allgemeinen erheblich grösser als jene. Man entnimmt (20) unmittelbar, dass mit abnehmendem σ der Querschnitt schnell anwächst. Im übrigen ist er selbstverständlich wesentlich von der Art der betreffenden Energieübertragung abhängig.

3. Wenn die angeregten Atome der Sorte A nicht etwa durch fortgesetzte Einstrahlung ständig nachgeliefert werden, so gibt die Anzahl der anregenden Passagen (19) die Abnahme dN_1 dieser Atome im Zeitintervall dt, also unter Verwendung von (20)

$$dN_1 = -N_1 N_2 \bar{v} q\,dt \quad \text{oder} \quad N_1 = \text{const}\cdot e^{-N_2\bar{v}qt}. \tag{21}$$

Die hieraus zu entnehmende mittlere Lebensdauer τ der angeregten Atome

$$\tau = \frac{1}{N_2\bar{v}q} \tag{22}$$

ist, wie wir sehen werden, bei normalen Drucken und Temperaturen erheblich kürzer als die sogenannte natürliche Lebensdauer (nämlich $\sim 10^{-10}$ bis 10^{-12} sec); das rechtfertigt, dass wir die Dämpfung infolge von spontaner Emission ausser acht lassen konnten. Die Lebensdauer ist sogar noch wesentlich kürzer, als sie sich aus der Annahme ergeben würde, dass bei jedem gaskinetischen Stoss die Anregung weitergegeben werde. Ganz naturgemäss: denn schon aus grösserer Entfernung pumpen gleichsam sich die Atome gegenseitig die Anregungsenergie heraus.

4. Bei der **numerischen Berechnung** des scheinbaren Wirkungsquerschnitts (20) mag folgende Überlegung nützlich sein: Für kleine Abstände R wird die Wechselwirkung $W_{12}(R)$ erheblich grösser als σ^* sein; man hat also praktisch im Nenner 1 stehen, der Integrand wird $= R$. Für grosse R wird aber W_{12} verschwinden, infolgedessen auch der Integrand. Der Verlauf des Integranden sieht also jedenfalls folgendermassen aus (Fig. 6). Man macht offenbar keinen grossen Fehler, wenn man statt über die Kurve über das punktierte Dreieck integriert

$$q \sim \pi \int_0^{R_0} R\, d\, R = \frac{\pi}{2} R_0^2 \tag{23}$$

wobei R_0 aus der Gleichung

$$W_{12}(R_0) = \frac{\sigma^*}{2} \tag{24}$$

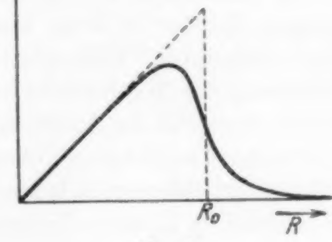


Fig. 6.

zu bestimmen ist. Dies ist auch physikalisch klar: Der Querschnitt q wird offenbar durch denjenigen Abstand definiert, in welchem die Resonanzenergie $W_{12}(R)$ etwa von der Grösse der Resonanzunschärfe ist. Für **kleinere** Abstände R ist $\mathfrak{W} \sim {}^1/_2$ und kaum von W_{12} abhängig, für **grössere** Abstände fällt $\mathfrak{W}$ schnell auf Null herab. Der Faktor ${}^1/_2$ in (23) rührt davon her, dass günstigstenfalls der Energieaustausch zu einer Übertragung mit der Wahrscheinlichkeit ${}^1/_2$ Anlass gibt gemäss (17), in welcher Formel der Faktor ${}^1/_2$ bereits auftritt.

Dass hierbei erheblich grössere Wirkungsquerschnitte resultieren als die gaskinetischen, beruht teilweise darauf, dass man in der Resonanzanregung ein ausserordentlich viel empfindlicheres Reagens auf atomare Felder hat, als es der gaskinetische Stoss darstellt. Es werden eben schon Wechselwirkungen von einer Grössenordnung registriert, welche nur minutiöse Änderungen der Translation bewirken. Anderseits aber ist es wichtig, dass die Wechselwirkung W_{12} per definitionem (8) nicht eine Wechselwirkung von neutralen Atomen, sondern (bei erlaubten Übergängen) von Dipolen darstellt, nämlich von nichts anderem als den **virtuellen Oszillatoren**, welche den betreffenden

Übergängen angehören und hier im Kräftespiel der Atome unmittelbar in Erscheinung treten. Diese Übergangsoszillatoren haben aber als solche Felder, welche langsamer im Unendlichen verschwinden als die Felder neutraler Atome, welche bestenfalls Quadrupolfelder darstellen.

Bei verbotenen Übergängen allerdings, mit denen wir uns ausführlich beschäftigen werden, entfällt dieser Gesichtspunkt; aber auch bei diesen ist wegen der räumlichen Ausdehnung der Ladungswolke in den Entfernungen, auf die es hier ankommt, noch ein merkliches Feld des virtuellen Oszillators zu finden und daher eine merkliche Anregung auch von verbotenen Übergängen zu erwarten[1]). In jedem Falle aber sind die Übergangsoszillatoren selbst erheblich grösser, als die Atome im Grundzustande. Denn sie stellen eine Kombination desselben mit dem betreffenden angeregten Zustand dar.

5. Um einen Überblick über die Verhältnisse und Grössenordnungen, die hier in Frage kommen, zu gewinnen, wollen wir den Fall eines „erlaubten" Übergangs vorrechnen. $W_{12}(R)$ ist dann in erster Näherung die Wechselwirkung zweier atomarer Dipole μ_1 bzw. μ_2, welche ihrerseits die Ausstrahlung der betreffenden Übergänge als ihre „virtuellen Oszillatoren" charakterisieren und mit ihren Übergangswahrscheinlichkeiten in bekannter Weise zusammenhängen. Es ist also annähernd (d. h. unter Vernachlässigung der räumlichen Ausdehnung der Dichteverteilung):

$$W_{12}(R) \sim \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}. \tag{25}$$

Die Wechselwirkungen W_{11} und W_{22} der Atome aufeinander ist erheblich kleiner und möge hier vernachlässigt werden[2]); es ist also hier $\sigma^* = \sigma$. Berechnen wir den scheinbaren Wirkungsquerschnitt, indem wir (25) in (20) einsetzen, und die Integration ausführen, so erhält man zunächst für genügend grosses σ (nicht zu scharfe Resonanz):

$$q = \int_0^\infty \frac{\pi R\, dR}{1 + \left(\frac{\sigma}{2\mu_1\mu_2}\right)^2 R^6} = \left(\frac{2\mu_1\mu_2}{\sigma}\right)^{2/3} \frac{\pi^2}{3\sqrt{3}} = \left(\frac{\mu_1\mu_2}{\sigma}\right)^{2/3} \cdot 0{\cdot}960 \cdot \pi. \tag{26}$$

---

[1]) Das gilt für diejenigen verbotenen Übergänge, welche nur auf dem Fehlen einer Dipolausstrahlung beruhen. Die auf den Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen beruhenden strengen Übergangsverbote (Interkombinationsverbot) bleiben selbstverständlich auch gegenüber Anregungen durch sensibilisierte Fluorescenz in Kraft. [2]) Es genügt anzunehmen, dass $W_{11} \sim W_{22}$ ist; im übrigen böte es nicht die geringste Schwierigkeit, W_{11} und W_{22} mitzuführen. Die Berücksichtigung dieser Grössen wäre im Falle optisch verbotener Übergänge notwendig; denn dort ist W_{11} und W_{22} gegen W_{12} keineswegs zu vernachlässigen.

Grössenordnungsmässig sei μ_1 und μ_2 etwa gleich $\frac{1}{2}\,e a_0$ angenommen (a_0 = Wasserstoffradius); das liefert:

$$q = 0{\cdot}38 \left(\frac{e^2}{a_0}\,\frac{1}{\sigma}\right)^{2/3} \pi a_0^2. \tag{26'}$$

Ist σ hierin von der Grössenordnung einer atomaren Energie $\left(\sim \frac{e^2}{2\,a_0}\right)$, so sieht man, ist q von der Grössenordnung eines atomaren Querschnitts. Ist dagegen Resonanz nur etwa auf 200 cm^{-1}, so ist der Querschnitt 40 mal grösser und er wächst bei schärferer Resonanz ganz erheblich an.

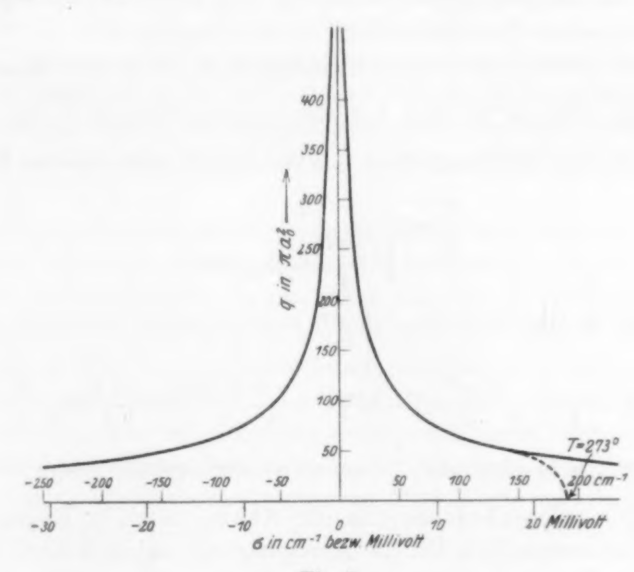


Fig. 7.

Die Kurve der Fig. 7 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit des Energieübertragungsquerschnitts von der Schärfe der Resonanz $\left(\mu_1 = \mu_2 = \frac{1}{2}\,e a_0\right)$. Das punktierte Kurvenstück auf der rechten Seite der Figur deutet in qualitativer Weise an, wie etwa für $\sigma > 0$ infolge des Fehlens ausreichender Translationsenergie die Energieübertragung abbricht; bei $T = 273°$ reicht sie zur Bilanzierung eines Stosses zweiter Art höchstens bis $\sigma = 190$ cm^{-1} aus.

§ 5. Grenzfall scharfer Resonanz.

1. Im Falle scharfer Resonanz ($\sigma \sim 0$) ist die Anwendung der Formeln (19) und (20) bzw. (26) nicht zulässig; nach ihnen bekäme man unendlich grosse Querschnitte. In Wirklichkeit aber treffen unsere zugrunde gelegten Annahmen über die Zeitdauer der Resonanzübertragung, welche den Übergang von (16) zu (17) rechtfertigten, hier nicht mehr zu. Bei scharfer Resonanz hat die Anregungswahrscheinlichkeit für jede Entfernung der Atome zwar den Wert $^1/_2$. Aber man muss sehr lange warten, bis sich das Gleichgewicht einstellen würde, denn die Periode in (16) wird in diesem Falle sehr lang. Es ist also nicht sinngemäss, über die Periode zu mitteln, wir haben vielmehr die zeitabhängige Darstellung (16) zugrunde zu legen und die Dauer eines Vorübergangs in sie einzusetzen.

Ist die mittlere Relativgeschwindigkeit $\bar{v}$, so ist die Dauer einer Passage im Abstand R etwa von der Grössenordnung $\frac{R}{\bar{v}}$ sec. Wenn diese Dauer kurz ist, verglichen mit der in (16) auftretenden Periode, also für

$$\frac{R}{\bar{v}} \ll \frac{h}{\sqrt{\frac{\sigma^{*2}}{4} + W_{12}(R)^2}} \tag{27}$$

können wir in (16) den Sinus durch sein Argument ersetzen und wir erhalten:

$$\mathfrak{W}(\tau) = \frac{\beta^2}{1+\beta^2} \frac{\pi^2 \sigma^{*2}}{h^2} (1+\beta^2) \tau^2 = \left(\frac{\pi \sigma^* \beta \tau}{h}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{h} W_{12} \frac{R}{\bar{v}}\right)^2. \tag{28}$$

Da W_{12} schneller als $\frac{1}{R}$ verschwindet, erhält man für hinreichend fern vorbeistreichende Atome auch im Resonanzfall, wie es selbstverständlich ist, die Anregungswahrscheinlichkeit 0. Wir werden also bei sehr scharfer Resonanz in (19) nicht bis $R = \infty$ integrieren, sondern nur bis zu demjenigen $R = R^*$, bis zu dem der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit (17) gilt, und dann die Integration abbrechen, da für grössere R die Übergangswahrscheinlichkeit äusserst schnell auf 0 herabsinkt.

Als Wirkungsquerschnitt für die Energieübertragung im Grenzfall scharfer Resonanz erhält man so:

$$\lim_{\sigma \to 0} q = \pi \int_0^{R^*} R\, dR = \frac{\pi}{2} R^{*2}, \tag{29}$$

wobei also R^* gemäss (27) für $\sigma^* \to 0$ aus der Gleichung

$$R^* W_{12}(R^*) = h\bar{v} \tag{29a}$$

zu bestimmen ist. Der Querschnitt ergibt sich mit $\bar{v}$ als temperaturabhängig. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner der Querschnitt im Falle scharfer Resonanz.

(27) liefert gleichzeitig eine rohe Abgrenzung, bis zu welcher Resonanzschärfe σ der Ausdruck (20) gültig bleibt. Sobald

$$\sigma \gtrless \frac{h\bar{v}\sqrt{2}}{R_0} \tag{30}$$

ist [R_0 definiert in (24)], geht der Energieübergang in den äusseren Teilen der in (24) bzw. (20) berechneten Sphäre bereits so langsam vor sich, dass er sich bei einer Passage mit der Geschwindigkeit $\bar{v}$ nicht voll ausbilden kann. Für den in (30) angegebenen Bereich von σ bleibt also die Grösse des Querschnittes hinter der in (20) berechneten zurück, und sie strebt für $\sigma \to 0$ dem endlichen Werte (29) als oberer Grenze zu.

Die Geschwindigkeit der Gasmoleküle beschränkt also die Möglichkeit einer Energieübertragung durch Resonanz in zweifacher Hinsicht: Sie darf nicht zu langsam sein, sonst verläuft der Vorgang adiabatisch; sie darf aber auch nicht zu schnell sein, denn das Einsetzen der Energieübertragung erfordert eine gewisse Dauer. Der Wirkungsquerschnitt für die Energieübertragung, aufgefasst als Funktion der Molekulargeschwindigkeit, hat somit nur in einem gewissen mittleren Geschwindigkeitsgebiet anomal grosse Werte, ausserhalb desselben nimmt er bald Werte an, die den gaskinetischen nahe kommen.

2. Den Fall der „erlaubten“ Übergänge $\left(\text{d. h. } W_{12}(R) = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}\right)$ wollen wir hier etwas genauer verfolgen.

Die Anzahl der Passagen, die ein Atom der Sorte B mit der Relativgeschwindigkeit v an ein Atom der Sorte A bis auf die Entfernung $\langle R_1 R + dR \rangle$ nahebringen, beträgt pro Sekunde und Volumeinheit:

$$N_1 N_2 v f(v) 2\pi R\, dR, \tag{31}$$

hierbei bedeutet $f(v)$ das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten ($\int f(v)\, dv = 1$).

Die Dauer dieser Passagen beträgt etwa $\frac{R}{v}$ Sekunden. Setzen wir überschlagsweise diese Zeit in (16) ein, so ergibt sich als Anregungswahrscheinlichkeit der einzelnen Passage:

$$\sin^2\left(\frac{2\pi}{h}\frac{\mu_1\mu_2}{R^3}\cdot\frac{R}{v}\right). \tag{32}$$

Die Zahl der anregenden Passagen pro Sekunde und Volumeinheit ergibt sich hieraus durch Summation über alle Abstände und Geschwindigkeiten:

$$-\frac{dN_1}{dt} = 2\pi N_1 N_2 \int_0^\infty v f(v) \int_0^\infty R \sin^2\left(\frac{2\pi\mu_1\mu_2}{hv}\cdot\frac{1}{R^2}\right) dR\,dv. \tag{33}$$

Führt man statt R als neue Variable

$$y = \frac{2\pi\mu_1\mu_2}{hv}\frac{1}{R^2}$$

ein, so erhält man

$$-\frac{dN_1}{dt} = 2\pi N_1 N_2 \int_0^\infty v f(v)\cdot\frac{2\pi\mu_1\mu_2}{2hv}\,dv\cdot\int_0^\infty \frac{\sin^2 y}{y^2}\,dy = \frac{\pi^3 N_1 N_2 \mu_1\mu_2}{h}. \tag{34}$$

Die Geschwindigkeitsverteilung geht also in das Resultat hier gar nicht ein[1]). Für die mittlere Lebensdauer der angeregten Atome der Sorte A folgt daraus:

$$\tau = \frac{h}{N_2\mu_1\mu_2\pi^3} \tag{35}$$

und für den Querschnitt

$$q = \frac{1}{N_2\bar{v}\tau} = \frac{\pi^3\mu_1\mu_2}{h\bar{v}}. \tag{36}$$

Sei etwa $\mu_1 = \mu_2 = 4ea_0$ (Na-D-Linie) und $\bar{v} = 3\cdot 10^4$ cm/sec, so erhält man

$$q = \frac{16\pi^2 e^2}{h\,3\cdot 10^4}\cdot\pi a_0^2 = 1{\cdot}92\cdot 10^5\cdot\pi a_0^2.$$

Der Querschnitt erhält hier einen etwas grösseren Wert, als man ihn mittels der Abschätzung (29) bekommen würde; ganz naturgemäss, denn dort werden die nur sehr schwach wirksamen, aber häufigeren

[1]) Die Unabhängigkeit von der Geschwindigkeitsverteilung ist nur an den speziellen Ansatz $E_{12} = \frac{\mu^2}{R^3}$ geknüpft, also zufälliger Natur.

Passagen in grösserem Abstand nicht mitberücksichtigt. Aber man bemerkt, dass auch hier die grösseren Abstände zum Integral schliesslich nichts mehr beitragen.

3. Wir haben bisher zwei Fälle zu unterscheiden gehabt, je nachdem, ob der Querschnitt der Energieübertragung durch den Bereich R_0 [Gleichung (23)] bestimmt wird, in welchem die Amplitude der Übertragungswahrscheinlichkeit von (16) merklich von Null verschieden ist, oder durch den Bereich R^* [Gleichung (29)], in welchem die Frequenz der Energieübertragung hinlänglich gross ist. Jeweils der kleinere der beiden Bereiche ist als „Wirkungsquerschnitt" zu betrachten.

Für grosses σ ist $R_0 < R^*$. Mit wachsender Resonanzschärfe wächst der durch R_0 definierte Bereich [bei „erlaubten" Übergängen verhält sich nach (26) sein Querschnitt wie $\sigma^{-2/3}$], er überschreitet den Bereich R^*, der nunmehr für den Wirkungsquerschnitt massgebend wird.

Schliesslich aber, beim Übergang zu ganz exakter Resonanz ($\sigma = 0$), wächst R_0 über alle Grenzen und es tritt eine völlig veränderte Sachlage insofern ein, als R_0 den mittleren gaskinetischen Abstand der Atome überschreitet. Dieser Fall, welcher, wie man sich leicht überzeugt, praktisch nur bei gleichen Übergängen artgleicher Atome eintreten kann, erfordert eine Ergänzung unserer Überlegungen. Denn es ist hier nicht ganz zutreffend, sich auf die Betrachtung des Energieaustauschs nur während der kurzen Zeitdauer einer gelegentlichen nahen Begegnung der Atome zu beschränken. Es sind hier immer viele Atome gleichzeitig im Wirkungsbereich jedes angeregten Atoms und die Energie wird auf jene ständig übertragen und von ihnen ständig an andere Atome weitergegeben. Während in dem von uns behandelten Falle die Energieübertragung durch Stösse wesentlich konvektiv durch die sich begegnenden Atome vollzogen wird, ist hier ausserdem noch eine ständige Dissipation der Energie über die mittleren Abstände hinweg vorhanden; prinzipiell sind jetzt alle Atome des Gases als miteinander verkoppelt anzusehen.

Man hat also hier eine völlig andersartige Behandlungsweise sowohl des Elementarprozesses, wie der Statistik desselben im Gas einzuschlagen. Wir möchten diesen Fall der exakten Resonanz daher einer gesonderten Behandlung vorbehalten und uns an dieser Stelle nur mit der Bemerkung begnügen, dass die von uns bestimmten Querschnitte für $\sigma \to 0$ jedenfalls als untere Grenzen zu betrachten sind: die Berücksichtigung der Koppelung mit den ferneren Atomen

kann die Energieabgabe nur begünstigen; und zwar gibt eine rohe Abschätzung der Energieübertragung durch Dissipation bei erlaubten Übergängen Werte, die durchaus vergleichbar sein können mit denen beim Energieaustausch durch Stösse.

II. Spezieller Teil.

§ 1. Stösse 2. Art.

Die Anwendung der in den vorausgegangenen Abschnitten entwickelten Vorstellungen auf spezielle Prozesse hat entweder an die speziellen Formeln (30) und (30′) anzuknüpfen (bei optisch erlaubten Übergängen), oder von der allgemeinen Formel (20) bzw. der Näherungsformel (24) $W_{12}(R_0) = \frac{\sigma}{2}$ auszugehen. Letzteres wird in der Regel der Fall sein. Will man aus diesen Formeln quantitative Angaben erhalten, so ist die mehr oder minder genaue Kenntnis der Eigenfunktionen der reagierenden Gebilde notwendig.

Bei unserer zur Zeit noch recht unvollkommenen Kenntnis der Eigenfunktionen der Atome ist es nicht möglich, auf eine detaillierte Diskussion einzugehen; wir beschränken uns deshalb auf einen kurzen Überblick über die bisherigen Messungen und wollen nur einige allgemeinere Folgerungen aus unseren Formeln ziehen.

Dabei sei zunächst auf folgenden Punkt hingewiesen. Die Versuche beziehen sich im allgemeinen garnicht auf einen Vorgang, bei dem ein Übergang von einem Zustand des einen Atoms zu einem Zustand eines anderen Atoms erfolgt. Es kommen vielmehr im allgemeinen eine ganze Reihe von Zuständen in beiden Atomen vor, zwischen denen Übergänge mit merklicher Wahrscheinlichkeit möglich sind.

Streng genommen gilt dann gar nicht mehr die Rechnung des § 2. Man müsste vielmehr diese dahingehend ergänzen, dass man mehrere Zustände als in angenäherter Resonanz befindlich annimmt. An Stelle unseres sehr einfachen Rechenschemas träte ein komplizierteres. Die Grössen φ würden sich nicht mehr aus der quadratischen Gleichung (9), sondern aus einer Gleichung höheren Grades berechnen. Die allgemeine Betrachtungsweise bliebe aber dieselbe. Der Einfachheit halber werden wir die Diskussion dennoch an die Formeln des § 2 anschliessen, da alle charakteristischen Züge des Energieaustauschs schon in ihnen enthalten sind. Wir sehen, dass je kleiner σ, um so grösser der W.Q. (Wirkungsquerschnitt). Da nun σ der Energiebetrag

ist, der in kinetische Energie umgewandelt, bzw. aus ihr entnommen wird, so wird im allgemeinen der W.Q. eines Elementarprozesses, d. h. die Ausbeute desselben um so grösser sein, je weniger kinetische Energie in der einen oder der anderen Richtung umgesetzt wird. Dies ist gerade das Resultat, das verschiedene Autoren aus den bisherigen Messungen gefolgert haben[1]).

Dieses Ergebnis ist aber nicht so zu verstehen, dass nun jedesmal bei kleinem σ ein grosser W.Q. resultiert. Dieser hängt vielmehr wesentlich von der Form der Funktion W_{12} ab. Diese ist für jeden Elementarprozess eine andere und durch Gleichung (8) gegeben. Allgemein wird man vermuten können, dass bei räumlich nicht zu weit ausgedehnten Zuständen der Atome die optisch erlaubten Übergänge bevorzugt werden. Weiter werden Änderungen der Kernschwingungszahl um mehrere Einheiten vielfach kleinere W.Q. bedingen, als ihre Änderung um nur eine Einheit (weil mit wachsender Kernschwingungszahl die räumliche Ausdehnung der Moleküle nur wenig zunimmt). Ähnliches gilt für die Rotationsquantenzahl. Gehen wir jetzt zu den speziellen Elementarprozessen über.

a) Energieübertragung vom angeregten Argon auf H_2.

Lyman hat bekanntlich gefunden, dass gewisse Banden des H_2 in einem Wasserstoff-Argongemisch durch Elektronenstoss besonders gut angeregt werden. Dabei ist Argon im Überschuss vorhanden. Schon Dieke-Hopfield haben diese Anregung des H_2-Moleküls auf Stösse zweiter Art des Wasserstoffs mit angeregten Argonatomen zurückgeführt. Beutler[2]) hat das Energieschema dieser Anregung aufgestellt. Wir beziehen uns im folgenden auf diese Arbeit.

Für die Anregung des Wasserstoffs kommen vier angeregte Argonterme $2\,{}^3P_0$, $2\,{}^3P_1$, $2\,{}^3P_2$, $2\,{}^1P_1$ mit den Energien 11·67, 11·565, 11·49, 11·78 Volt in Frage. Die Triplettzustände werden wahrscheinlich mit Konzentrationen vorhanden sein, die ungefähr ihren statistischen Gewichten entsprechen, also sich annähernd wie 1:3:5 verhalten. Der Singulettzustand wird eine kleinere Konzentration besitzen[3]). Die Hauptanregung ist also von den drei Triplettzuständen zu erwarten. Wir können nach unseren obigen Ausführungen vermuten,

[1]) Siehe z. B. Franck, Naturwiss. 14, 211. 1926. [2]) Beutler, Z. Physik 50, 581. 1928. [3]) Wegen seiner kleinen Lebensdauer (siehe Ladenburg und Kopfermann, Z. Physik 48, 51. 1928).

dass zunächst einmal Übergänge auftreten, die in beiden Systemen optisch erlaubt sind, bei den Argontriplettermen ist das lediglich der Übergang $2\,{}^3P_1 \rightarrow 1\,{}^1S$ mit der Energie 11·565 Volt. Wir werden also die Anregung der Wasserstoffmoleküle durch angeregte ${}^3P_1$-Argonatome zunächst betrachten.

Es ist hierbei zu beachten, dass die H_2-Moleküle nicht alle die gleiche Energie besitzen. Es sind vielmehr H_2-Moleküle mit verschiedenen Rotationsenergien vorhanden, die alle mit Argon reagieren können. Es kommen nur die vier untersten Rotationszustände A_0^0 bis A_0^3 in Frage, da nur diese bei Zimmertemperatur genügend zahlreich sind. Der Energieunterschied zwischen A_0^0 und A_0^3 ist rund 90 Millivolt. Die A_0^3-Konzentration beträgt noch etwa 10% (unterer Index bedeutet Kernschwingungszahl, oberer Index Rotationsquantenzahl, A bezeichnet den Normalzustand des H_2-Moleküls).

Reagiert nun ${}^3P_1$-Argon mit einem dieser H_2-Zustände, so wird eine Energie zwischen 11·565 und 11·655 Volt zur Verfügung gestellt (das ist die Energiedifferenz von 90 Millivolt zwischen A_0^0 und A_0^3). Gerade in dieses Energiegebiet fallen die niedrigsten Rotationszustände des sogenannten B_3-Zustands des H_2. Dieses ist ein elektronenmässig angeregtes H_2-Molekül mit drei Schwingungsquanten. Die entsprechenden Zustände mit zwei bzw. vier Schwingungsquanten liegen 150 Millivolt unterhalb bzw. oberhalb der B_3-Zustände. Sie zeigen daher wesentlich schlechtere Resonanz mit Argon als die B_3-Zustände. Dem entspricht es, dass gerade die B_3^p-Zustände mit p gleich 1 bis 5 am stärksten beobachtet wurden. Es liegen aber auch die höheren Rotationen von B_2 (6 bis 8) in guter Resonanz mit der anregenden Energie. Wir vermuten, dass sie weniger intensiv auftreten, weil sie nur durch eine verbotene sehr starke Änderung der Rotationsquantenzahl (Änderung von p gleich 6) anzuregen wären.

Für die Reaktionen von ${}^3P_1$-Argon mit den A_0^0, A_0^1, A_0^2 und A_0^3 des H_2 sind in der Fig. 8a, b, c, d die am besten in Resonanz stehenden Terme eingetragen, und zwar geben die Fig. 8a bis d die Energiedifferenzen der H_2-Terme gegen den jeweiligen anregenden Prozess in Millivolt an. (Die Skala der Figuren gibt also unsere Grösse σ an.) Die durch Kombinationsverbot (symmetrisch-antisymmetrisch) verbotenen Terme sind eingeklammert. Die optisch erlaubten Übergänge sind unterstrichen und fünf von ihnen, welche die kleinsten σ-Werte haben, sind mit einem ! versehen. Gerade diese fünf Zustände sind die am stärksten gefundenen Terme (B_3^1 bis B_3^5). Die B_3^6- und B_3^7, die durch

$^3P_1$ mit nur etwas schlechterer Resonanz angeregt werden könnten, scheinen nicht so stark vorhanden zu sein, offenbar wegen der grossen Änderung der Rotationsquantenzahl. Bei Betrachtung der Fig. 8 ist zu berücksichtigen, dass ein B^p-Zustand immer doppelt ist, also z. B. der B_3^2-Zustand entspricht einem Rotationsquant mit der Quantenzahl 2 und 1 [wegen der Aufspaltung durch den Elektronendrehimpuls[1])].

Es sind die Zustände B_3^1 und B_3^2 mit grösster Intensität zu erwarten, da sie die kleinsten σ-Werte haben. B_3^3 müsste am schwächsten

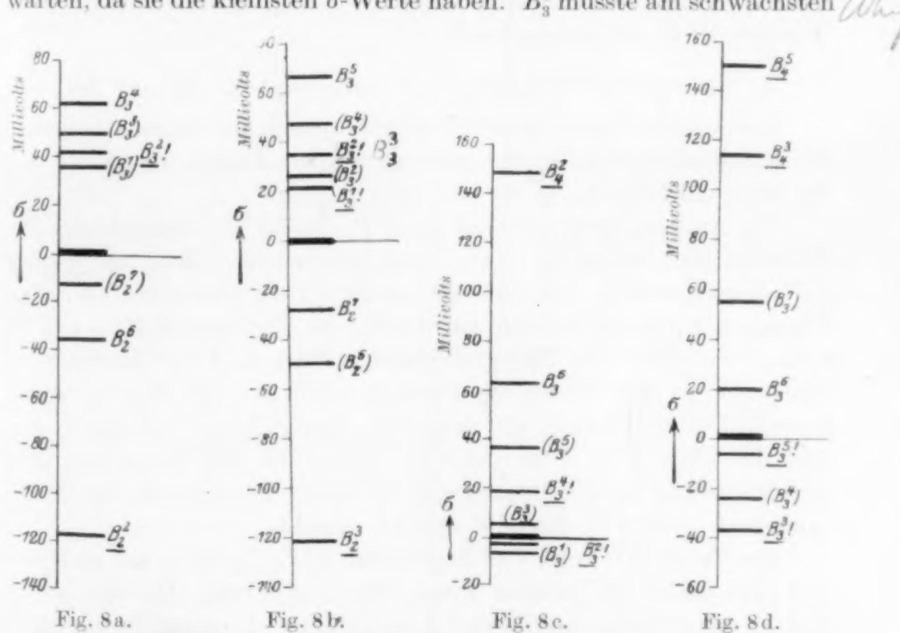


Fig. 8a. Fig. 8b. Fig. 8c. Fig. 8d.

Fig. 8a. Reaktion von $^3P_1$ mit A_0^0. Fig. 8b. Reaktion von $^3P_1$ mit A_0^1.
Fig. 8c. Reaktion von $^3P_1$ mit A_0^2. Fig. 8d. Reaktion von $^3P_1$ mit A_0^3.

sein. Es ist noch bemerkenswert, dass der $^3P_0$-Zustand von Argon den A_0^0-Zustand von H_2 zu B_3^6 anregen könnte mit einer Resonanzschärfe von nur 8·7 Millivolt; trotzdem ist B_3^6 nicht beobachtet, weil, wie wir glauben möchten, vor allem der Übergang von dem Rotationsquant 0 zum Rotationsquant 6 nur einen kleinen W.Q. hat.

1) Dies ist nach der von BEUTLER benutzten HORIschen Termdarstellung der Fall. Neuerdings haben WIGNER und WITHMER (Z. Physik 51, 859. 1928) eine andere Darstellung der Terme gegeben. Aber auch in dieser Darstellung sind die in der Fig. 8 unterstrichenen Terme am häufigsten zu erwarten.

Ausser den Zuständen B_3^1 bis B_3^5 werden in Wasserstoff-Argon auch noch B_2^p- und B_4^p-Niveaus mit geringerer Intensität angeregt. Dies kann sowohl auf einer Reaktion des $^3P_1$-Argon mit grösserer Resonanzunschärfe beruhen, als auch auf einer Reaktion der $2\,^3P_0$-, $2\,^3P_1$- und $2\,^1P_1$-Zustände des Argons (allerdings zum Teil nur durch optisch verbotene Übergänge)[1].

Die Resonanzschärfe liegt bei den oben angegebenen Übergängen etwa zwischen 5 und 30 Millivolt. Unter Annahme einer Dipolwechselwirkung würde für den ungünstigsten Übergang immer noch etwa 20facher W.Q. zu erwarten sein.

b) Energieübertragung von angeregtem *Hg* auf *Na*.

Ein Beispiel, bei dem mit Sicherheit optisch verbotene Übergänge mit beträchtlicher Ausbeute angeregt werden, finden wir in der von BEUTLER entdeckten *Hg-Na*-Resonanz[2].

Die Ausgangszustände sind die $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_1$-Zustände des *Hg*. BEUTLER gibt vor allem zwei Versuchsreihen an. Eine mit grosser $2\,^3P_1$-Konzentration und eine mit grosser $2\,^3P_0$-Konzentration. Der Übergang $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S$ im *Hg* ist erlaubt, der Übergang $2\,^3P_0 \rightarrow 1\,^1S$ ist optisch verboten. Die Energieverhältnisse der in Frage kommenden *Na*-Terme zu den beiden *Hg*-Termen gehen aus den Fig. 9a und b hervor. Die *Na*-Terme, die dem $2\,^3P_1$-Zustand am nächsten liegen, sind die $7\,^2S$-, $7\,^2P$, $7\,^2D$ und $6\,^2S$-Terme. Da alle Terme aus dem Normalzustand des *Na* entstehen ($1\,^2S$-Term), ist also nur der Übergang nach dem $7\,^2P$-Zustand optisch erlaubt.

Die Terme $7\,^2P$ und $7\,^2S$ liegen dem $2\,^3P_1$-*Hg*-Term am nächsten und sind daher mit grösster Intensität zu erwarten. Die Messungen sind in der *P*-Reihe noch nicht durchgeführt. In der *S*-Reihe ergab sich (siehe Fig. 9a), dass in der Tat $7\,^2S$ die grösste Intensität besitzt. $6\,^2S$ ist schon mindestens fünfmal schwächer als $7\,^2S$ gefunden worden. Sein σ-Wert ist auch wesentlich grösser als der von $7\,^2S$. $7\,^2D$ und $8\,^2D$ sind etwas intensiver, als $6\,^2D$ mit schlechter Resonanz, sie sind aber schon sehr viel schwächer als $7\,^2S$. Dies ist auffallend, da diese Terme nur um 6 bzw. 19 Millivolt von $2\,^3P_1$ weiter entfernt liegen als $7\,^2S$. Dass der $6\,^2S$-Term mit 53 Millivolt Energieunschärfe wenigstens

[1]) Es ist natürlich zu vermuten, dass auch bei der Anregung der B_3^p-Zustände die $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_2$-Zustände des Argon mitwirken, allerdings mit schlechter Resonanz. [2]) BEUTLER und JOSEPHI, Naturwiss. 15, 540. 1927 und BEUTLER und JOSEPHI, im Druck.

fünfmal schwächer auftritt, als $7\,^2S$ mit 20 Millivolt Energieabstand, ist ein Mass für die Resonanzschärfe dieses Übergangs. Theoretisch könnte man darüber nur etwas aussagen, wenn man die Eigenfunktion von *Na* und *Hg* genügend genau kennen würde.

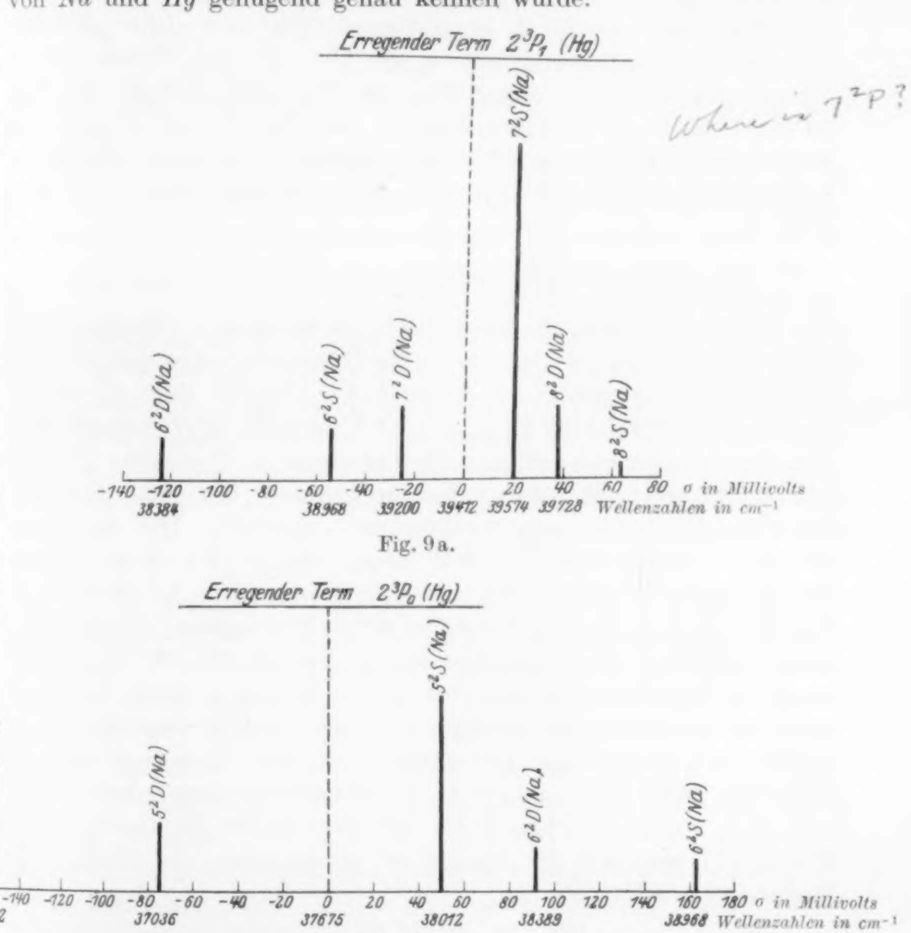


Fig. 9a.

Fig. 9b.

Fig. 9a und 9b. Die Längen der ausgezogenen Linien geben qualitativ die Anregungsstärke *Na*-Terme an.

Aus den Versuchen von BEUTLER ergibt sich für die $7\,^2S$-Anregung für den Radius des W.Q. ein Wert zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Eine Überschlagsrechnung mit Wasserstoffeigenfunktionen ergab wegen der räumlichen Ausdehnung der Ladungswolke dieselbe Grössenordnung.

Die Versuchsreihe mit grosser $^3P_0$-Konzentration (Fig. 9b) ergibt starke Anregung des $5\,^2S$-Zustands mit einer Energieunschärfe von 43 Millivolt. Über den $5\,^2P$-Term liegen noch keine Messungen vor. $4\,^2S$ mit 152 Millivolt Unschärfe ist nur noch ganz schwach angeregt. Der Absolutwert des W.Q. ist in diesem Falle noch nicht gemessen. Die *Na-Hg*-Resonanz zeigt also in der Tat die nach Formel (24) zu erwartenden anomal grossen W.Q. für Energieübergänge mit etwa 20 bis 45 Millivolt Energieunschärfe. Die Fig. 9a und b geben die beobachteten *Na*-Terme mit ihrer ungefähren Intensität (Länge der ausgezogenen Linie) für den Fall der Anregung durch $2\,^3P_1$ bzw. $2\,^3P_0$ an.

c) Resonanz beim Übergang $2\,^3P_1 \rightarrow 3\,^3P_0$ des *Hg*.

Auch die durch Fremdgaszusatz erzwungenen Übergänge des $2\,^3P_1$-Zustands des *Hg* in den metastabilen $2\,^3P_0$-Zustand beruhen auf einer Resonanzwirkung. Es zeigt sich nämlich, dass N_2 mit besonderer Häufigkeit den Übergang $2\,^3P_1$ zu $2\,^3P_0$ im *Hg* hervorruft[1]. Dies beruht offenbar auf einer Resonanz dieses Übergangs (Energie = 218 Millivolt) mit dem Schwingungsquant des N_2 (Energie = 288 Millivolt) (schon von Oldenberg vermutet). Die Resonanzunschärfe beträgt demnach 70 Millivolt. Sie ist aber sicher kleiner. Die Anregung wird nämlich von einem normalen N_2-Molekül mit Rotationsenergie (im Mittel etwa 30 Millivolt) ausgehen und nicht von dem N_2-Molekül ohne Rotationsenergie. Ändert sich bei dem Übergang das Rotationsquant um Eins, so kommt man zu einer Resonanzunschärfe von etwas über 50 Millivolt. Dieser Fall ist besonders interessant, weil es sich hier um optisch verbotene Übergänge handelt. Trotzdem findet man, wie uns H. Beutler liebenswürdigerweise mitteilt, den 10- bis 15fachen W.Q. Offenbar beruht die Grösse dieser Wechselwirkung auf der räumlichen Ausdehnung der beiden *Hg*-Zustände.

Bei Einwirkung von *CO* auf $^3P_1$-*Hg* ergibt sich bei einem Schwingungsquant von 258 Millivolt Energie und einer Energieunschärfe von rund 30 Millivolt ein 45facher W.Q. Hier ist die Energieunschärfe geringer als bei N_2; ausserdem besitzt *CO* ein, wenn auch schwaches Dipolmoment. Also resultiert ein grösserer W.Q. als beim Stickstoff.

---

[1]) Ein Kriterium für die Anreicherung des metastabilen $2\,^3P_0$-Zustandes ist z. B. die in Fig 9b gezeigte selektive Anregung des nahen $5\,S$-Termes des *Na*.

d) Auslöschung der Na-Fluorescenz durch N_2 und H_2.

Es liegen noch einige weitere Experimente vor, die hier in Frage kommen, und zwar Versuche über die Auslöschung der Resonanzfluorescenz durch Gase. Hier scheint es allgemein so zu sein, dass Moleküle stärker auslöschend wirken als Edelgase, offenbar, weil bei Molekülen immer eine mehr oder minder gute Resonanz mit den Kernschwingungen auftreten kann, eventuell auch mit der Rotation.

Mannkopf[1]) hat z. B. gefunden, dass die Na-D-Linien durch N_2 etwa mit dem zehnfachen, durch H_2 nur etwa mit dem dreifachen Wirkungsquerschnitt ausgelöscht werden. Für den Fall des H_2 kann man die Resonanzverhältnisse ziemlich genau übersehen. Die Na-D-Linie beträgt 2·093 Volt. Die Schwingungsterme des H_2, die in der Nähe liegen, haben die Energien 1·88 (vierte Schwingungsquant) und 2·28 Volt (fünfte Schwingungsquant), also die Na-Energie liegt genau in der Mitte mit einer Energieunschärfe von 210 bzw. 190 Millivolt. Dies ist schlechte Resonanz. Man erhielte bessere Resonanz, wenn man noch einen Sprung des Rotationsquants von 1 auf 5 annimmt. Dann würde die Resonanzunschärfe nur 10 Millivolt betragen. Ein Übergang mit so starker Änderung der Rotationsquantenzahl geht offenbar nur schlecht vor sich.

Bei Na + Stickstoff kann man nicht so genaue Angaben machen. Man kann nur sagen, dass die Resonanz nicht schlechter als 140 Millivolt sein wird (erstes Stickstoffschwingungsquant = 288 Millivolt) und durch einen Rotationssprung sicher noch verbessert werden kann.

Überblickt man die bisher vorliegenden Versuche, so zeigt sich gute Energieübertragung nur bei guter Resonanz, wobei eine Unschärfe von 10 bis 20 Millivolt noch als gut anzusehen ist. Es zeigt sich weiter, dass die optischen Übergänge nicht besonders bevorzugt werden, es treten vielmehr auch verbotene Übergänge mit grosser Häufigkeit auf; und zwar immer dann, wenn es sich um die Anregung höherer Elektronenzustände handelt.

§ 2. Wechselwirkungsprozesse, bei denen nur in einem Atom ein Übergang stattfindet. Depolarisation der Resonanzstrahlung.

1. Im letzten Paragraph haben wir nur solche Vorgänge behandelt, bei denen in beiden miteinander in Wechselwirkung tretenden Gebilden Übergänge vor sich gehen. Man weiss aber, dass Stösse

[1]) Mannkopf, Z. Physik **36**, 315. 1926.

mit erheblicher Ausbeute auch dann vorkommen, wenn nur in dem einen Gebilde ein Energiesprung vorkommt. Auf diese Vorgänge lassen sich die Überlegungen des § 2 und 3 des ersten Teils Wort für Wort übertragen, und es gelten wieder die Formeln (16) und (17); lediglich hat hier die Grösse W_{12} eine andere Bedeutung; während sie früher (8) gleich

$$\int W u_j u_k v_j v_k$$

war und u_j, u_k die Eigenfunktion zweier Zustände des einen, und v_j, v_k die des anderen Atoms waren, ist jetzt

$$W_{12} = \int W u_j u_k v_k v_k.$$

Es tritt hier der Zustand v_k zweimal auf. Während wir früher den Übergang von dem Zustand mit der Wellenfunktion $u_j v_k$ (Atom A im Zustand j, Atom B im Zustand k) in den Zustand mit der Wellenfunktion $u_k v_j$ (Atom A im Zustand k, Atom B im Zustand j) betrachtet haben, behandelt man jetzt den Übergang von dem gleichen Anfangszustand in den Zustand $u_k v_k$ (Atom B bleibt im gleichen Zustand v_k). Es tritt also an Stelle der Wellenfunktion $u_k v_j$ die Funktion $u_k v_k$.

Aus den Formeln (20), (23) und (24) schliessen wir wieder, dass die Häufigkeit eines Übergangs durch die Abhängigkeit von W_{12} vom Abstand der Atome bestimmt ist. Übergänge können mit genügender Häufigkeit nur innerhalb eines Abstandes der Atome erfolgen, für den $W_{12} = \frac{\sigma}{2}$ ist. Also ergibt sich ganz wie oben der Radius des W.Q. in gröbster Näherung aus der Gleichung (24) $W_{12}(R_0) = \frac{\sigma}{2}$, wobei $\sigma =$ der Energiedifferenz des in dem einen Atom stattfindenden Übergangs ist. Da W_{12} mit wachsendem R abnimmt, wird R_0 der Radius des W.Q. um so grösser, je kleiner σ ist. Es ergibt sich also wieder: Je kleiner die Energiedifferenz des Übergangs ist, um so grösser der Wirkungsquerschnitt.

2. Dieses Resultat findet man in einer ganzen Reihe von Messungen bestätigt. Die grössten Wirkungsquerschnitte treten bei der Auslöschung der Polarisation der Streustrahlung auf; und zwar ist es hier im allgemeinen so, dass Fremdgase lange nicht so stark auslöschend wirken, wie das leuchtende Gas selber. Die depolarisierende Wirkung artfremder Atome und Moleküle (H_2, He, Ar) geht maximal mit etwa dem 5- bis 10fachen W.Q. vor sich. Diese Art der Depolarisation wird durch die elektrostatischen Wechselwirkungsenergien des

angeregten Atoms mit einem der Fremdgasatome bewirkt. Da diese im allgemeinen wie e^{-ar} mit dem Abstand r der Atome voneinander abklingen, sind ekzeptionell grosse Querschnitte in diesen Fällen nicht zu erwarten.

3. Im übrigen tritt eine schwache depolarisierende Wirkung infolge der magnetischen Wechselwirkungsenergie der Atome auf. Dieser Fall spielt wohl meist eine geringe Rolle, da die magnetischen Wechselwirkungsenergien im allgemeinen sehr klein sind. Die magnetischen Momente sind nämlich von der Grössenordnung 10^{-20} absolute Einheiten, und damit mehr als 100 mal kleiner als die elektrischen Momente.

4. Eine Depolarisation von besonderem Ausmass wird aber bei exakter Resonanz durch artgleiche Atome eintreten, da dann die Dipolschwingung des angeregten Atoms nicht nur durch Zusammenstoss, sondern auch durch den in I, § 5_3, erwähnten Mechanismus der Energiedissipation auf die anderen Atome übergeht[1]). Allerdings kann durch diesen Mechanismus nur dann eine depolarisierende Wirkung hervorgerufen werden, wenn die Schwingung des einen Atoms in den übrigen Atomen nicht nur eine Schwingung induziert, die parallel der ursprünglichen Schwingung ist, sondern auch eine Komponente, die senkrecht dazu steht. Dies wird nur dann der Fall sein, wenn die virtuellen Oszillatoren anisotrop sind.

Nun liegt bei dem von DATTA[2]) und HANLE[3]) untersuchten Fall der Depolarisation der Natrium-D-Linienflurescenz durch die Natriumatome selber der Fall der Resonanz vor und ausserdem ist, wie bekannt, der den D-Linien zugeordnete virtuelle Oszillator anisotrop.

Da wir den Fall der exakten Resonanz einer gesonderten Untersuchung vorbehalten haben, wollen wir hier nur daran erinnern, dass wir im § 5_2 für den Na allein unter Berücksichtigung der „Übergänge durch Stösse" schon einen 200000fachen Querschnitt erhielten, ein Wert, der jedenfalls nur als untere Grenze des wirklichen Querschnitts anzusehen war.

DATTA und HANLE haben tatsächlich einen noch grösseren Querschnitt gefunden. Wir müssen aber bedenken, dass Übergänge durch Energiedissipation noch hinzukommen. Ausserdem dürfte es bei den

---

[1]) Dieser Fall gehört also eigentlich zu denen im vorigen Paragraph besprochenen. [2]) DATTA, Z. Physik **37**, 625. 1926. [3]) HANLE, Z. Physik **41**, 164. 1927.

niederen Drucken, bei denen DATTA und HANLE arbeiten, nicht mehr genügen, die statischen Felder allein zu berücksichtigen, da bereits die mittleren Atomabstände hier grösser sind als die optische Wellenlänge. Daher dürfte die Frage der Depolarisation ohne Mitberücksichtigung des optischen Feldes überhaupt nicht vollständig zu behandeln sein.

Wir möchten noch bemerken, dass uns die von DATTA gelegentlich gefundene Depolarisation der Natriumresonanzfluorescenz auch durch K-Atome auf Grund obiger Vorstellungen quantitativ gänzlich unverständlich ist.

Depolarisationsversuche an anderen Linien haben ebenfalls grosse Wirkungsradien gegeben. So findet z. B. KEUSSLER[1]) bei der 2537-Linie des Hg eine dipolarisierende Wirkung der Hg-Atome mit einem Radius von etwa $7{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ cm. Dieser Wert ist von der Grössenordnung, die man auf Grund unserer Stosstheorie für die depolarisierende Wirkung der Hg-Atome zu erwarten hätte. Der Hg-Resonanzlinie entspricht nämlich ein verhältnismässig kleiner elektrischer Oszillator, etwa 10 mal kleiner als der der Natriumresonanzlinie. Ausserdem ist nach KEUSSLER der virtuelle Dipol der Resonanzlinie ebenfalls anisotrop. Eine genauere Berechnung ist erst dann ausführbar, wenn man den ZEEMAN-Effekt dieser Linie besser kennt. Nach KEUSSLER ist die Hyperfeinstruktur dieser Linie von massgeblichem Einfluss auf ihre Polarisationsverhältnisse.

5. Ferner sind auch noch bei folgendem Experiment[2]) anomal grosse W.Q. gefunden worden. Strahlt man die eine der beiden D-Linien des Na in Na-Dampf ein, so erscheint die andere D-Linie bei Fremdgaszusatz ebenfalls in Fluorescenz. Setzt man Argon hinzu, so wirkt dieses mit nur wenig vergrössertem W.Q., obwohl die Energiedifferenz der beiden D-Linien nur 2 Millivolt beträgt. Das besagt, dass die Grösse W_{12} für diesen Übergang mit Argon verhältnismässig klein ist. $\Big($Es handelt sich bei dem Übergang in Na von ${}^2P_1 \rightarrow {}^2P_0$ um eine Änderung des Gesamtdrehimpuls um $\frac{h}{2\pi}\Big)$.

Diese Versuche sind bei so geringem Na-Druck gemacht, dass die Zusammenstösse der Na-Atome untereinander noch nichts ausmachen. Bei Versuchen mit grösserem Na-Druck zeigt sich aber, dass der Über-

[1]) v. KEUSSLER, Ann. Phys. 82, 793. 1927. [2]) W. LOCHTE HOLTGREVEN, Z. Physik 47, 362. 1928.

gang $^2P_1 \rightarrow {}^2P_0$ durch Na-Atome selber mit mehr als 200fachem W.Q. induziert wird. Dies ist schon nach den Ausführungen des vorigen Paragraphen zu erwarten. Man kann hier sogar direkt die Formel (26) anwenden und wird dann auch in der Tat zu einer solchen Grössenordnung des W.Q. geführt.

Bei ähnlichen Versuchen findet man jedesmal um so grösseren W.Q., je geringer die übertragene Energie ist. So findet man z. B., dass Argon im Hg den Übergang $^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$ mit etwa dem zweifachen W.Q. hervorbringt (Energiedifferenz = 218 Millivolt).

Bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen mit noch höherer Energiedifferenz hingegen, etwa einige Volt, werden wir zu erwarten haben, dass diese Übergänge noch seltener vor sich gehen. Einmal weil die Grösse W_{12} allerhöchstens für sehr kleine R ($R \sim$ dem Atomdurchmesser) beträchtliche Werte annimmt, zweitens weil bei einem Zusammenstoss die Atome sich verhältnismässig selten auf eine Distanz nähern werden, in der eine so grosse Wechselwirkungsenergie herrscht. Schliesslich kommt noch hinzu, dass die Prozesse um so eher adiabatisch, d. h. ohne Übergang verlaufen, je langsamer die Bewegung der Atome gegeneinander im Verhältnis zur Frequenz des Übergangs ist (siehe S. 214).

Dem entsprechend findet man, dass Argon und auch N_2 angeregtes Hg aus den Zuständen $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_1$ nur sehr selten in den Normalzustand überführen (allerhöchstens bei jedem 100. Zusammenstoss, wenn man mit normalen gaskinetischen Querschnitten rechnet). Die Energiedifferenz beträgt etwa 4·5 Volt.

Man könnte noch eine ganze Reihe anderer Versuche anführen, die alle auf dem von uns geschilderten Resonanzmechanismus beruhen. Eine eingehende Diskussion derselben erscheint aber nur möglich, wenn man näher auf die Feinheiten des zugrunde liegenden Mechanismus eingeht. Wir erinnern in diesem Zusammenhang nur an die schönen Versuche mit der Joddampfresonanzfluorescenz: Einstrahlen einer Linie des Bandenspektrums; Erscheinen des ganzen Bandenspektrums in Fluorescenz durch Heliumzusatz. Dabei wirkt interessanterweise die Erhöhung des Joddampfdruckes selber lange nicht so stark wie die entsprechende Heliumdruckerhöhung. Zur Erklärung dieser Erscheinung genügten wohl nicht mehr die einfachen Formeln des § 2, hier muss man vor allem berücksichtigen, dass nicht nur zwei, sondern viele Eigenschwingungen der Moleküle in angenäherter Resonanz miteinander stehen (siehe auch Anm. 2, S. 220).

§ 3. Quantenmechanischer Energieaustausch und chemische Reaktionskinetik.

1. In der Chemie ist es ein besonders wichtiges Problem, wie die zu Reaktion notwendige Energiebelieferung vor sich geht. Bei allen Reaktionsgeschwindigkeitsfragen kommt es darauf an, wie schnell wird die Aktivierungsenergie nachgeliefert und wie schnell wird sie zur Reaktion verwendet.

Wir können von vornherein sagen, dass die Nachlieferung der Aktivierungsenergie, soweit sie **nur** aus kinetischer Energie erfolgt, nach obigen Überlegungen nicht schneller vor sich gehen wird als es die gewöhnliche Theorie des Stosses mit normalem Wirkungsquerschnitt verlangt. Dies beruht darauf, dass gemäss der Formel (17) und (20) nur für kleine σ anomal grosse Querschnitte zu erwarten sind und daher gemäss den Ausführungen des vorigen Paragraphen grosse Energiebeträge selten der Translationsbewegung entzogen werden[1].

Die Aktivierungsenergie braucht aber nicht immer aus der kinetischen Energie nachgeliefert zu werden, sie kann vielmehr auch aus dem chemischen Elementarprozess hergenommen werden. Wird bei der Reaktion genügende Energie frei, so kann es sehr wohl geschehen, dass diese Energie schon während der Reaktion an ein zunächst an der Reaktion nicht beteiligtes Gebilde abgegeben wird, und zwar möglicherweise mit grossem W.Q., je nach der Beschaffenheit der reagierenden Systeme und der Schärfe der Resonanz. Diese Energie wird dann nur sehr langsam bzw. sehr selten in kinetische Energie und Energie kleiner Schwingungsquanten umgewandelt, d. h. zerstückelt werden. Der Zerstückelungsprozess der Energie geht mit normalem W.Q. bzw. noch seltener vor sich. Unter günstigen Bedingungen wird aber das energiereiche Gebilde schon wieder, ehe seine Energie zerstückelt ist, seine ganze Energie auf einmal zur Anregung eines anderen Gebildes abgeben und damit den Fortgang der Reaktion ermöglichen. Auf diese Weise kann also die zur Reaktion notwendige Energie dem Reaktionsprozess selber entnommen werden. Die Häufigkeit eines solchen Vorgangs bestimmt sich lediglich aus dem Verhältnis des W.Q. des Prozesses mit der grossen Energie-

[1]) Dass sich der Elementarprozess der Aktivierung, wie er für bimolekulare Reaktionen angenommen wird, aus der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung unmittelbar ergibt und sein Mechanismus im einzelnen genau verfolgt werden kann, wurde kürzlich eingehend dargetan [F. London, Sommerfeld-Festschrift S. 104, siehe auch „Quantentheorie und Chemie“ (Leipzig 1928), S. 69ff.].

übertragung zu dem W.Q. des Zerstückelungsprozesses. Ein Beispiel möge dies erläutern:

Eine chemische Reaktion brauche zu ihrem Fortgang stark angeregte Atome der Sorte A. Die Bildung der angeregten Atome A durch gewöhnlichen Stoss gehe sehr langsam vor sich. Die Reaktion liefere eine Energie, die zur Anregung von A genüge; sie werde verhältnismässig schnell zerstückelt. Setzt man dem Reaktionsgemisch jetzt einen Stoff B zu, der mit einigermassem grossem W.Q. Energie aus der Reaktion aufnimmt, so wird zunächst ein bestimmter Bruchteil der Reaktionsenergie zur Bildung von angeregtem B verwendet. Steht jetzt angeregtes B mit A in angenäherter Resonanz, so geht praktisch die gesamte Energie, die auf die Gebilde B übertragen wurde, auf A über und schafft so aktiviertes A. Die Aktivierung von A geschieht hier also aus der chemischen Reaktion und mit wachsendem Zusatz in B würden immer mehr aktivierte A-Atome aus der chemischen Reaktion geschaffen. B spielt hier die Rolle eines Katalysators.

Es ist aber nicht einmal nötig, dass Stoff B zum Reaktionsgemisch zugesetzt wird. Es genügt, dass bei der Reaktion angeregte Gebilde entstehen, die ihre Energie durch angenäherte Resonanz vorzugsweise an A abgegeben, d. h., dass die Energie häufiger an A abgegeben, als dass sie durch Stoss zerstückelt wird. Dass solche Fälle vorkommen, haben wir an den obigen Beispielen gesehen. So wird z. B. beim Hg die Anregungsenergie der $^3P_0$- und $^3P_1$-Zustände — wenn wir von der Strahlung zunächst absehen — mehr als 10^4mal häufiger zur Anregung von Na-Atomen verwendet als in kinetische Energie umgewandelt, d. h. dissipiert (siehe S. 230).

Der Mechanismus, den wir soeben beschrieben haben, ist nichts anderes, als der Mechanismus der CHRISTIANSEN-KRAMERSchen[1]) Reaktionskette. Die selektive Energieübertragung, die bei der Passage zweier Atome zum Verständnis eines solchen Mechanismus immer hypothetisch eingeführt werden musste, erweist sich hier als ein Beispiel des quantenmechanischen Energieübertragungsprozesses.

Es ist deutlich, dass die hier beschriebenen Arten des Reaktionsverlaufs nur in den speziellen Fällen, bei denen günstige Resonanzen vorliegen, vorkommen können. Am häufigsten wird dies der Fall sein, wenn es sich um Elektronenanregungen handelt. Bei blosser Kern-

[1]) CHRISTIANSEN und KRAMERS, Z. physikal. Chem. **104**, 451. 1923.

schwingungsanregung wird ein solcher Reaktionsmechanismus nur dann zu erwarten sein, wenn die Moleküle einen festen Dipol besitzen.

2. Eine besondere Bedeutung für chemische Reaktion kann der von uns beschriebene Mechanismus des quantenmechanischen Energieaustausches auch bei der Vereinigung zweier Gebilde besitzen. Bekanntlich kann Vereinigung zweier Gebilde nur dann vor sich gehen, wenn ihr überschüssige Energie abgeführt wird, bevor die Gebilde wieder auseinanderfliegen. Diese Energieabgabe geschieht entweder durch Ausstrahlung oder durch Zusammenstoss mit einem anderen Molekül (Dreierstoss). Da die Kopplung mit dem Strahlungsfeld im allgemeinen sehr klein ist, besteht nur eine geringe Wahrscheinlichkeit dafür, dass solche Gebilde während der Zeit ihres Zusammenseins (Dauer eines Zusammenstosses) ausstrahlen. Die Wahrscheinlichkeit des Dreierstosses ist grössenordnungsmässig durch den Ausdruck $\frac{l}{\lambda}$ gegeben. l ist der Abstand der Gebilde, in dem sie noch miteinander reagieren können. λ ist die mittlere freie Weglänge und umgekehrt proportional dem W.Q. Tritt also schon bei grossen Abständen Energieübertragung auf, so wird λ kleiner als im normalen Fall, also die W a h r s c h e i n l i c h k e i t d e s D r e i e r s t o s s e s w ä c h s t a n. Nun ist es häufig so, dass beim Zusammenstoss zweier Gebilde nur verhältnismässig wenig Energie abgeführt zu werden braucht, um die Bildung eines Moleküls zu ermöglichen, allerhöchstens die kinetische Energie der Temperaturbewegung, also einige Hundertstel Volt. Diese Energien sind so klein, dass sie unter Umständen schon mit grossem W.Q. an ein fremdes Atom oder Molekül abgegeben werden können, ohne dass in diesem beträchtliche Energiesprünge hervorgerufen werden. Besonders wird dies dann der Fall sein, wenn es sich um Dipolmoleküle handelt und auch den zusammentreffenden Atomen ein Dipol zuzuschreiben ist. Die Änderung eines Rotationsquants um $+1$ bzw. -1 ruft dann schon eine Dipolwechselwirkung hervor, wie sie auf S. 220 berechnet wurde. Diese Dipolwechselwirkung mit einer Unschärfe von 20 bis 30 Millivolt ergäbe schon auf Grund der Formel (26) bis zu 25fach grössere Querschnitte, je nach der Stärke des Dipols, also auch bis 25fach häufigere Dreierstosswahrscheinlichkeit. Hinzu kommt dann noch, dass auch l unter Umständen ein Mehrfaches des Atomdurchmessers betragen kann. Man erhält dann für die Häufigkeit eines Dreierstosses 50- bis 100mal grössere Werte als mit normalem W.Q. Noch grösser kann die Häufigkeit von Dreierstössen dann werden, wenn

das dritte Gebilde selbst einen grösseren Energiesprung erfährt und dadurch die Resonanzbedingungen günstiger gestaltet werden.

Dass in der Tat auch bei Dreierstössen Resonanzen auftreten und der Prozess daher mit grösserem, als dem normalen W.Q. verläuft, geht aus einer Reihe von Experimenten hervor. Z. B. dissoziiert angeregtes *Hg* ein H_2-Molekül in die Atome mit etwa zehnfachem W.Q. Daraus folgt, dass der umgekehrte Prozess, die Vereinigung zweier *H*-Atome, die mit bestimmter Geschwindigkeit gegeneinander stossen, unter Mitwirkung von *Hg*-Atomen mit zehnfachem W.Q. vor sich gehen muss. Ferner hat Kaplan[1]) darauf hingewiesen, dass die selektive Anregung gewisser Spektrallinien durch die freiwerdende Reaktionsenergie zweier *H*-Atome dann verständlich wird, wenn man annimmt, dass die Anregung im Dreierstoss geschieht, und die Anregungsenergie nahe gleich $D - E_n$ ist. Dabei bedeutet D die Dissoziationsenergie und E_n die Energie des n-quantigen (Schwingungsquanten) H_2-Moleküls. So ist z. B. die Anregungsenergie der *D*-Linie 2·09 Volt $E_5 = 2{\cdot}28$, $D = 4{\cdot}34$, also $D - E_3$ 2·06, und das liegt nur 30 Millivolt von der Anregungsenergie der *D*-Linien entfernt. Allerdings müsste man hierbei eventuell auch noch Rotationsanregungen und auch die kinetische Energie der *H*-Atome gegeneinander, die ja auch abgeführt werden muss, berücksichtigen.

Anhang.

Verbreiterung von Spektrallinien durch Wechselwirkung zwischen Atomen.

Wir wollen jetzt noch eine weitere Erscheinung betrachten, die teilweise auf der Energieübertragung zwischen Atomen beruht, nämlich die Verbreiterung der Spektrallinien in Emission und Absorption. Bekanntlich beruht die Breite der Spektrallinien auf mehreren Ursachen: 1. auf der Dämpfung durch Ausstrahlung, 2. auf dem Dopplereffekt, 3. auf der Kopplung aller Atome untereinander und 4. auf der Lorentzschen Dämpfung durch Zusammenstösse.

Wir wollen von diesen Fällen hier nur auf Punkt 4 näher eingehen. Die Breite einer Spektrallinie, wenn man von den verbreiternden Effekten 1 bis 3 absieht, ist bekanntlich durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\nu' = \frac{1}{\tau}. \tag{36}$$

[1]) Kaplan, Physical Review **31**, 997. 1928.

Dabei bedeutet τ die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen, oder besser gesagt, die Zeitdauer der ungestörten optischen Schwingung des Atoms, wobei man gewöhnlich die Grösse τ durch einen Wirkungsquerschnitt q gemäss $\frac{1}{\tau} = N\bar{v}q$ interpretiert. Als Störung ist dabei schon jede Einwirkung anzusehen, bei der die Phase der Schwingung grössenordnungsmässig um $\frac{\pi}{2}$ verschoben wird.

Bei Anwendung der obigen Gleichung (36) hat man zu unterscheiden, ob es sich um die Wechselwirkung artgleicher oder artverschiedener Teilchen handelt. Bei artgleichen Teilchen kann man nämlich den Stossverbreiterungseffekt Nr. 4 theoretisch nicht ohne weiteres von dem Kopplungseffekt Nr. 3 trennen. Diese Frage der artgleichen Atome wollen wir hier nicht behandeln.

Die Stossverbreiterung gemäss Gleichung (36) wird nur dann rein erhalten, wenn es sich um die Zusammenstösse eines angeregten Atoms mit fremden Atomen handelt und der Eigendampfdruck der leuchtenden Substanz so gering ist, dass die Verbreiterung infolge der Wechselwirkung artgleicher Atome verschwindend klein ist. Diese Voraussetzung ist tatsächlich bei vielen Versuchsanordnungen zur Prüfung dieser Frage erfüllt. Für diesen Fall der reinen Stossdämpfung lässt sich aus Gleichung (36) und unseren früheren Betrachtungen die Verbreiterung angeben.

Erstens wird ein Abschneiden des Wellenzuges der ausgesandten Strahlung und damit eine Verbreiterung gemäss Gleichung (36) jedesmal dann eintreten, wenn eine Energieübertragung zwischen dem leuchtenden Atom und dem fremden Atom stattfindet. Daher wird in allen Fällen, in denen Energieübertragung mit grossen Querschnitten vor sich gehen, auch eine Stossdämpfung mit anomal grossem Querschnitt zu erwarten sein.

Zweitens wird überhaupt immer dann ein Abbrechen des Wellenzuges stattfinden, wenn zwei Atome sich einander begegnen, und dabei eine so starke und so lange andauernde Störung des Energieeigenwerts des leuchtenden Atoms eintritt, dass mit dieser Eigenwertstörung eine Phasenverschiebung des ausgesandten Wellenzuges um $\frac{\pi}{2}$ verbunden ist. Eine Energieübertragung braucht also gar nicht stattzufinden.

Da nun mit jeder Energieübertragung auch eine Eigenwertsverschiebung verbunden ist, darf man im allgemeinen nicht den für die Energieübertragung massgeblichen Querschnitt auch als wirksamen Querschnitt für die Stossdämpfung ansehen. Letzterer ist im allgemeinen grösser und ergibt sich aus der Bedingung, dass der ausgesandte Wellenzug in seiner Phase um $\frac{\pi}{2}$ verschoben wird.

Die Frequenzverstimmung in einem bestimmten Abstand der Atome sei $\delta\nu$; sie ist nach Formel (10) im wesentlichen als Funktion des Atomabstands R durch die Grössen φ_1 und φ_2 bestimmt. Die Dauer δt der Verstimmung ist durch die Dauer des Zusammenstosses bestimmt. Die Beziehung $\delta\nu\delta t = \frac{\pi}{2}$ ergibt den Abstand R_0, der für die Linienverbreiterung massgeblich ist. πR_0^2 ist also der für die Linienbreite wirksame Querschnitt.

Bei einer Frequenz der ausgesandten Strahlung von $5 \cdot 10^{14}$ Schwingungen pro sec (2 Volt) und einer Verstimmung von 10^{12} Schwingungen pro sec (4 Millivolt) müsste die Verstimmung etwa während 500 Perioden der Strahlung andauern, damit eine geeignete Phasenverschiebung eintritt, d. h. sie müsste 10^{-12} sec andauern. Da nun die Dauer eines Zusammenstosses etwa 10^{-12} sec beträgt, so genügt also eine Wechselwirkungsenergie von einigen Millivolt, um sich gemäss Formel (36) in einer Linienverbreiterung zu äussern.

Eine derartig kleine Wechselwirkungsenergie haben die Atome vielfach noch in grösserem Abstand voneinander. Dem entspricht es, dass in der Literatur die optisch wirksamen Querschnitte etwa mit dem 20fachen und mehr des normalen Werts angegeben werden.

Wir möchten an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Beutler zu danken für die liebenswürdige Überlassung der Resultate seiner z. T. noch nicht veröffentlichten Untersuchungen und Herrn Wigner, welcher uns in zahlreichen Unterhaltungen bei der Entwicklung dieser Fragen begleitet hat.

Kristallstruktur, Gitterkonstanten und Dichte des Rheniums.

Von

V. M. Goldschmidt.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 29.)

Inhaltsangabe.

An einem Rheniumpräparate, das von Herrn W. NODDACK und Frau I. NODDACK dargestellt war, wurde die Kristallstruktur als hexagonal dichtest gepackt bestimmt. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten wurden durch Vergleich mit Steinsalz und Magnesiumoxyd ausgeführt. Aus den Gitterkonstanten und dem Atomgewichte des Rheniums wurde die Dichte des Metalls berechnet. Der Gang der Atomradien in der Elementenreihe Hafnium (72) bis Gold (79) wird erörtert.

Herr Regierungsrat Dr. W. NODDACK und Frau Dr. I. NODDACK, Berlin-Charlottenburg, übersandten mir vor kurzem ein Präparat des von ihnen entdeckten Elementes Rhenium, mit dem Ersuchen, den Kristallbau dieses Metalls zu bestimmen. Wie sie mir brieflich mitteilten, enthält das Präparat, dessen Menge 10·9 mg beträgt, als Verunreinigung noch 0·3 Gewichtsprozente Molybdän.

Das mir übersandte Präparat bestand aus einem feinen schwarzen Pulver von hoher Dichte.

Die Kristallstruktur des Rheniums.

Die Kristallstruktur wurde nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren bestimmt.

Mein Mitarbeiter, Herr cand. E. BROCH, hat die Aufnahme in der in meinem Institute üblichen Weise hergestellt. Das Metallpulver wurde in ein Röhrchen aus Gelatine mit innerem Durchmesser von 0·8 mm eingefüllt, das Präparat wurde mit einer modifizierten HADDING-SIEGBAHN-Röhre bei 10 Milliamp. Stromstärke, 30 Kilovolt Spannung 4·5 Stunden bestrahlt, der Film wurde von mir ausgemessen und beziffert.

Die Aufnahme zeigt in bezug auf Linienlagen und Intensitäten das typische Bild des hexagonal dichtest gepackten Strukturtypus, mit einem Achsenverhältnis, welches recht nahe dem Idealfalle dichtest gepackter Kugeln entspricht.

Im periodischen System der Elemente steht Rhenium (75) zwischen Wolfram (74) und Osmium (76). Es ist von Interesse, dass die unter-

Tabelle 1. Film B. 3355. Rhenium.
Kameradurchmesser 57·40 mm, Stäbchendicke $= s =$ 0·8 mm.
Kupferstrahlung: $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å, $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å.

Intensität	Indices $h\,i\,k\,l$	$2d - s$ in mm	φ in Graden — Div · Cor. 0·55°	$\sin^2\varphi = q\,(h^2 + hk + k^2) + r\,l^2$
1	$\beta\,1 0 \bar{1} 0$	35·1	16° 58′	0·08516 = 1 · 0·0852
0·5	$\beta\,0 0 0 2$	37·3	18 4	0·09617 = 4 · 0·0240
3	$1 0 \bar{1} 0$	38·7	18 46	0·10350 = 1 · 0·1035
4	$\beta\,1 0 \bar{1} 1$	39·7	19 16	0·10888 = 1 · 0·0846 + 1 · 0·0243
4–5	$0 0 0 2$	41·6	20 13	0·11942 = 4 · 0·0299
10	$1 0 \bar{1} 1$	44·1	21 28	0·13392 = 1 · 0·1042 + 1 · 0·0297
1	$\beta\,1 0 \bar{1} 2$	51·7	25 15	0·18196 = 1 · 0·0846 + 4 · 0·0243
4	$1 0 \bar{1} 2$	57·7	28 15	0·22403 = 1 · 0·1044 + 4 · 0·0299
2	$\beta\,1 1 \bar{2} 0$	61·7	30 15	0·25380 = 3 · 0·0846
1	$\beta\,1 0 \bar{1} 3$	68·0	33 23	0·30276 = 1 · 0·0846 + 9 · 0·0242
7	$1 1 \bar{2} 0$	69·2	33 59	0·31242 = 3 · 0·1041
2	$\beta\,1 1 \bar{2} 2$	73·9	36 20	0·35104 = 3 · 0·0845 + 4 · 0·0244
1	$\beta\,2 0 \bar{2} 1$	75·4	37 5	0·36358 = 4 · 0·0848 + 1 · 0·0244
8	$1 0 \bar{1} 3$	76·7	37 44	0·37452 = 1 · 0·1042 + 9 · 0·0300
0·5	$\beta\,0 0 0 4$	78·7	38 44	0·39149 = 16 · 0·0245
1	$2 0 \bar{2} 0$	81·5	40 12	0·41547 = 4 · 0·1042
8	$1 \bar{1} 2 2$	83·4	41 5	0·43186 = 3 · 0·1042 + 4 · 0·0298
7	$2 0 \bar{2} 1$	85·2	41 59	0·44745 = 3 · 0·1044 + 1 · 0·0300
2	$0 0 0 4$	88·8	43 46	0·47848 = 16 · 0·0299
3	$2 0 \bar{2} 2$	95·4	47 4	0·53604 = 4 · 0·10411 + 4 · 0·0299
1	$\beta\,2 0 \bar{2} 3$	97·95	48 21	0·55834 = 4 · 0·0849 + 9 · 0·0243
2	$1 0 \bar{1} 4$	100·9	49 49	0·58366 = 1 · 0·1042 + 16 · 0·0300
3	$\beta\,2 1 \bar{3} 1$	105·0	51 52	0·61870 = 7 · 0·0849 + 1 · 0·0244
2–3	$\beta\,1 1 \bar{2} 4$	108·2	53 28	0·64563 = 3 · 0·0850 + 16 · 0·0244
6	$2 0 \bar{2} 3$	113·3	56 0	0·68729 = 3 · 0·1043 + 9 · 0·0300
3	$2 1 \bar{3} 0$	118·6	58 38	0·72906 = 7 · 0·1042
8	$2 1 \bar{3} 1$	122·7	60 41	0·76026 = 7 · 0·1043 + 1 · 0·0300
7	$1 1 \bar{2} 4$	127·1	62 53	0·79225 = 3 · 0·1044 + 16 · 0·0300
3	$\beta\,2 1 \bar{3} 3$	130·2	64 26	0·81377 = 7 · 0·0849 + 9 · 0·0244
6	$2 \bar{1} 3 2$	136·2	67 26	0·85275 = 7 · 0·1046 + 4 · 0·0301

Für CuK_α ist $\sin^2\varphi = 0{\cdot}10427\,(h^2 + hk + l^2) + 0{\cdot}02997\,l^2$.

Für CuK_β ist $\sin^2\varphi = 0{\cdot}08482\,(h^2 + hk + l^2) + 0{\cdot}02436\,l^2$.

suchte Kristallart des Rheniums dem Osmium analog ist, hingegen nicht dem Wolfram, das den kubisch körperzentrierten Kristallbau aufweist.

Die in Tabelle 1 beschriebene Aufnahme diente der Bestimmung der Kristallstruktur. Sämtliche beobachtete Linien gehören der hexagonal dichtest gepackten Kristallart an, alle Linien, welche bei dieser Struktur bei den vorliegenden Schwärzungsgraden zu erwarten waren, sind auch tatsächlich beobachtet worden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten aus einer solchen Aufnahme, ohne Zufügung eines Vergleichskörpers, ist bekanntlich nicht sehr genau, deshalb wurden besondere Aufnahmen zur Ermittlung der Gitterkonstanten hergestellt.

Die Gitterkonstanten des Rheniums.

Mit derselben Apparatur, die oben genannt ist, wurden Aufnahmen desselben Rheniumpräparates nach Zugabe von Stoffen bekannter Gitterdimensionen hergestellt. Die Filme wurden wiederum von Herrn E. Broch aufgenommen, von mir gemessen und berechnet. Die Aufnahmedaten waren je 4 Stunden bei 10 Milliamp. und 30 Kilovolt.

Zunächst wurde ein Gemenge von Steinsalz (Gitterkonstante 5·628 Å) und Rhenium aufgenommen, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Da einige wichtige Linien des Rheniums nahe mit Steinsalzlinien zusammenfallen und da die Linien des Steinsalzes auf dem Diagramm etwas schwächer ausfielen als erwünscht war, so wurde zu dem Gemenge von Steinsalz und Rhenium noch Magnesiumoxyd (ein von Dr. L. Thomassen hergestelltes, passend kristallines Präparat) zugefügt und die Lage der Rheniumlinien auf jene des Magnesiumoxyds bezogen, die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Gitterkonstante des *MgO* (4·208 Å) ist durch Messungen von E. Broch[1]) gut bekannt, so dass dieser Stoff als geeignete sekundäre Normale dienen kann. Um indessen jede Unsicherheit auszuschalten, habe ich ein Gemenge der beiden als Normalien benutzten Stoffe, Steinsalz und *MgO*, aufnehmen lassen und hieraus die Gitterkonstante des Magnesiumoxyds, bezogen auf das Steinsalz, ermittelt; die Ergebnisse sind auszugsweise in Tabelle 4 angeführt. Wie man sieht, wurde die Gitterkonstante des Magnesiumoxyds gleich 4·208 ± 0·001 Å gefunden, in sehr guter Übereinstimmung mit E. Brochs Angaben.

---

1) E. Broch, Z. physikal. Chem. **127**, 446. 1927.

Tabelle 2. Film B. 3357. Rhenium + Steinsalz.
Kameradurchmesser 57·40 mm, Stäbchendicke $= s =$ 0·8 mm.
Kupferstrahlung: $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å, $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å.

Intensität	Indices		$2d - s$ in mm	φ in Graden		$\sin^2\varphi = q\,(h^2 + hk + k^2) + r^2 l^2$
	Steinsalz	Rhenium		Steinsalz ber.	Rhenium gem.	
2	200		32·6	15·87°		
1		$\beta\,10\bar{1}0$	34·9		16° 50′	0·08483 = 1 · 0·08483
0·5		$\beta\,0002$	37·3		18 8	0·09686 = 4 · 0·02422
2		$10\bar{1}0$	38·7		18 50	0·10421 = 1 · 0·10421
2		$\beta\,10\bar{1}1$	39·6		19 17	0·10906 = 1 · 0·08471 + 1 · 0·02435
3		0002	41·5		20 13	0·11942 = 4 · 0·02986
8		$10\bar{1}1$	44·0		21 29	0·13412 = 1 · 0·10420 + 1 · 0·02992
2	220		46·5	22·75		
1		$\beta\,10\bar{1}2$	51·5		25 14	0·18174 = 1 · 0·08450 + 4 · 0·02431
6	222	$10\bar{1}2$	57·5	Koinzidenz	28 14	0·22379 = 1 · 0·10420 + 4 · 0·02990
1		$\beta\,11\bar{2}0$	61·5		30 14	0·25354 = 3 · 0·08451
2		$\beta\,10\bar{1}3$	68·0		33 28	0·30410 = 1 · 0·08480 + 9 · 0·02437
7		$11\bar{2}0$	69·1		34 1	0·31297 = 3 · 0·10432
1		$\beta\,11\bar{2}2$	73·7		36 19	0·35075 = 3 · 0·08452 + 4 · 0·02430
0·5		$\beta\,20\bar{2}1$	75·2		37 3	0·36303 = 4 · 0·08460 + 1 · 0·02432
8	420	$10\bar{1}3$	76·5	Koinzidenz	37 42	0·37397 = 1 · 0·10440 + 9 · 0·02995
0·5		$\beta\,0004$	78·4		38 38	0·38980 = 16 · 0·02436
1		$20\bar{2}0$	81·5		40 11	0·41633 = 4 · 0·10408
7		$1\bar{1}22$	83·4		41 7	0·43243 = 3 · 0·10425 + 4 · 0·02992
7		$20\bar{2}1$	85·15		41 59	0·44745 = 4 · 0·10438 + 1 · 0·02995
2	422		85·3	42·06		
1		0004	88·7		43 46	0·47848 = 16 · 0·02991
1–2		$20\bar{2}2$	95·3		47 6	0·53518 = 4 · 0·10425 + 4 · 0·02990
1		$\beta\,20\bar{2}3$	97·85		48 22	0·55863 — 4 · 0·08480 + 9 · 0·02437
2		$10\bar{1}4$	100·70		49 48	0·58339 = 1 · 0·10430 + 16 · 0·02994
1	440		102·45	50·67		
3		$\beta\,21\bar{3}1$	104·8		51 50	0·61813 = 7 · 0·08482 + 1 · 0·02438
2		$\beta\,11\bar{2}4$	108·2		53 31	0·64646 = 3 · 0·08509 + 16 · 0·02445
6	600 442	$20\bar{2}3$	113·2	undeutlich	56 1	0·68758 = 4 · 0·10441 + 9 · 0·02998
3		$21\bar{3}0$	118·5		58 41	0·72983 = 7 · 0·10428
8	620	2131	122·6	undeutlich	60 43	0·76075 = 7 · 0·10440 + 1 · 0·02995
7		$11\bar{2}4$	127·0		62 55	0·79273 = 3 · 0·10440 + 16 · 0·02997

Für CuK_α ist $\sin^2\varphi = 0{\cdot}10430\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02993\,l^2$.

Für CuK_β ist $\sin^2\varphi = 0{\cdot}08473\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02434\,l^2$.

Tabelle 3. Film B. 3361. Rhenium + *MgO*.
Kameradurchmesser 57·40 mm, Stäbchendicke = s = 0·8 mm.
Kupferstrahlung: CuK_α = 1·539 Å, CuK_β = 1·389 Å.

Intensität	Indices *MgO*	Indices Rhenium	$2d-s$ in mm	φ in Graden *MgO* ber.[1]	φ in Graden Rhenium gem	$\sin^2\varphi = q(h^2+hk+k^2)+rl^2$
3	β 200	β $10\bar{1}1$	40·1	19·27°	Koinzidenz	
2		0002	42·1		20° 13′	0·11942 = 4 · 0·02986
10	200	$10\bar{1}1$	44·65	21·44	Koinzidenz	
4		$10\bar{1}2$	58·4		28° 13′	0·22354 = 1 · 0·10406 + 4 · 0·02987
6	220		64·45	31·23		
9		$10\bar{1}3$	77·6		37 43	0·37425 = 1 · 0·10440 + 9 · 0·02998
5	222		80·8	39·31		
8		$1\bar{1}22$	84·4		41 6	0·43214 = 3 · 0·10430 + 4 · 0·02994
8		$20\bar{2}1$	86·1		41 56	0·44658 = 4 · 0·10417 + 1 · 0·02990
4	400		96·3	47·00		
7	420		112·2	54·86		
4		$20\bar{2}3$	114·3		56 1	0·68758 = 4 · 0·10442 + 9 · 0·02997
1		$21\bar{3}0$	119·6		58 40	0·729[illegible]0 = 7 · 0·10423
8		$21\bar{3}1$	123·45		60 35	0·75876 = 7 · 0·10412 + 1 · 0·02989
6		$1\bar{1}24$	127·95		62 50	0·79152 = 3 · 0·10425 + 16 · 0·02993
7	422		129·75	63·63		

Für CuK_α ist $\sin^2\varphi = 0{\cdot}10429\,(h^2+hk+k^2) + 0{\cdot}02993\,l^2$.

Tabelle 4. Film B. 3362. Magnesiumoxyd + Steinsalz.
Kameradurchmesser 57.65 mm, Stäbchendicke = s = 0·8 mm.
Kupferstrahlung.

Indices *MgO*	φ in Graden *MgO* gem.	Gitterkonstante a des *MgO*
200	21° 27′	4·208 Å
220	31 10	4·205
222	39 20	4·206
400	46 59	4·210
		Mittel[2] **4·208 Å**

Die Berechnung der Gitterkonstanten und des Achsenverhältnisses aus den Daten der Tabellen 1 bis 3 ergibt folgende Zahlen.

[1]) Für *MgO* wird a = 4·208 Å gesetzt. [2]) Wobei der einzelnen Bestimmung in üblicher Weise das Gewicht $h^2+k^2+l^2$ beigelegt wurde.

	a	c	$c:a$
Aufnahme ohne Vergleichssubstanz			
CuK_α-Reflexionen	2·75 ± 0·01 Å	4·45 ± 0·02 Å	1·615 ± 0·002
CuK_β- „	2·75 ± 0·01 Å	4·45 ± 0·02 Å	1·616 ± 0·004
Aufnahme mit Steinsalz			
CuK_α-Reflexionen	2·751 ± 0·002 Å	4·448 ± 0·003 Å	1·617 ± 0·001
CuK_β- „	2·755 ± 0·004 Å	4·450 ± 0·005 Å	1·615 ± 0·003
Aufnahme mit MgO			
CuK_α-Reflexionen	2·752 ± 0·002 Å	4·448 ± 0·003 Å	1·616 ± 0·001

Im Mittel ergibt sich für das untersuchte Präparat

$$\textbf{Rhenium}\quad a = \mathbf{2{\cdot}752 \pm 0{\cdot}001}\ \text{Å}$$
$$c = \mathbf{4{\cdot}448 \pm 0{\cdot}002}\ \text{Å}$$
$$\frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}616 \pm 0{\cdot}001}\ \text{Å}.$$

Nach Mitteilung der Entdecker des Elementes, die mir dieses Präparat zugeschickt hatten, enthält es noch 0·3 Gewichtsprozente Molybdän. Da die Atomdimensionen des Rheniums jenen des Molybdäns sehr nahe stehen (siehe unten), so kann die Beimengung von nur 0·3 Gewichtsprozenten Molybdän die Gitterkonstanten nicht merklich beeinflussen, ein solcher Einfluss müsste geringer sein als die Fehlergrenzen der eben mitgeteilten Gitterkonstanten. Wir dürfen daher annehmen, dass die genannten Gitterkonstanten auch für ganz molybdänfreies Rhenium gültig sind.

Die Dichte des Rheniums.

Aus den Gitterkonstanten und dem Atomgewichte des Rheniums kann die Dichte des Elements ermittelt werden. Das Atomgewicht des Rheniums ist von I. und W. Noddack[1]) zu 188·71 ± 0·25 bestimmt worden. Da das Präparat, an dem die Gitterkonstanten bestimmt worden sind, noch 0·3 Gewichtsprozente Molybdän enthält, so muss hierfür ein Abzug am durchschnittlichen Atomgewichte des Mischkristalls angebracht werden. Die angegebene Zusammensetzung (mit 0·59 Atomprozenten Molybdän) führt zu einem durchschnittlichen Atomgewichte im Mischkristall von 188·16. Hieraus kann man, unter

[1]) I. und W. Noddack, Z. Elektrochem. **34**, 631. 1928.

der Voraussetzung, dass $^1/_{16}$ Atom Sauerstoff $1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}$ g wiegt, die Dichte des untersuchten Präparats ermitteln.

Man erhält die **Dichte 21·33 ± 0·06.**

Von der Fehlergrösse 0·06 entfällt die Hälfte auf die Unsicherheit der Gitterkonstanten, die andere Hälfte auf die Fehlergrenze des Atomgewichts.

Man kann fernerhin die Dichte eines absolut reinen Rheniums extrapolieren, indem man den gefundenen Wert mit dem Quotienten 188·71 : 188·16 multipliziert und eine sehr geringfügige Korrektur (0·007 Einheiten) für den Unterschied der Radien von Molybdän (1·402 Å in Zwölferkoordination) und von Rhenium (1·371 Å in Zwölferkoordination) anbringt. Man erhält derart als röntgenographisch ermittelte

Dichte des reinen Rheniums 21·40 ± 0·06.

Diese Zahl fügt sich gut zwischen die entsprechenden Werte für die beiden Nachbarelemente ein. Für Wolfram[1]) beträgt die in entsprechender Weise röntgenographisch ermittelte Dichte 19·30, für Osmium[2]) 22·72; allerdings ist die Dichte des Wolframs nicht unmittelbar vergleichbar mit jener des Rheniums oder Osmiums, da ja Wolfram eine Struktur der Achterkoordination besitzt, die in bezug auf Packungsdichte und in bezug auf Atomabstand verschieden von jenen der beiden hexagonalen Metalle ist.

Die aus den Gitterkonstanten ermittelte Zahl ist in guter Übereinstimmung mit der Angabe von I. und W. Noddack (l. c. S. 630), dass die Dichte des geschmolzenen Rheniums etwa 20 beträgt, bestimmt aus Mikrowägungen und Messungen des Durchmessers kleiner geschmolzener Kügelchen von Rhenium. Die Dichte des schwarzen Metallpulvers, das aus *Re*-Sulfid durch Glühen im H_2-Strom erhalten wird, wurde von den Entdeckern zu 10·4 bestimmt.

Die Atomradien des Rheniums und der benachbarten Elemente.

Ein genauer Vergleich der Atomdimensionen des Rheniums und seiner Nachbarelemente wird möglich, wenn wir die Atomradien in Kristallgittern gleicher Koordinationszahl zusammenstellen. Unmittelbar vergleichbar sind die Atomabstände in den Elementen Hafnium,

[1]) Aus der Gitterkonstante 3·154 Å, nach A. E. van Arkel, Physica **6**, 64. 1926, und dem Atomgewichte 184·0. [2]) Aus den Gitterkonstanten $a = 2{\cdot}724$ Å, $c = 4{\cdot}314$ Å, nach Barth und Lunde, Z. physikal. Chem. **121**, 78. 1926, und dem Atomgewichte 190·9.

Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, welche sämtlich Strukturen der Zwölferkoordination aufweisen (hexagonal dichtestgepackt und kubisch flächenzentriert). Tantal und Wolfram besitzen eine Struktur der Achterkoordination (kubisch körperzentriert); wie ich zeigen konnte[1]), müssen die Atomabstände in Tantal und Wolfram mit 0·97 dividiert werden, um jenen der Zwölferkoordination vergleichbar zu werden. Für hexagonal dichtestgepackte Metalle berechnen wir den Atomradius als $\frac{a+e}{4}$, wobei $e = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$ ist.

Den folgenden Zahlenangaben sind die Daten folgender Verfasser zugrundegelegt. Für Hafnium die Messung VAN ARKELS[2]), $a = 3{\cdot}200$ Å, $e = 5{\cdot}077$ Å, für Tantal die Messung von HULL und DAVEY[3]) mit $a = 3{\cdot}272$ Å, für Wolfram die oben genannte Messung VAN ARKELS, für Osmium, Iridium, Platin und Gold die Messungen aus der zitierten Abhandlung von BARTH und LUNDE.

Wir erhalten folgende Tabelle der Atomradien in Zwölferkoordination:

Hafnium	(72)	1·585 Å	
Tantal	(73)	1·461 Å	(in Achterkoordination 1·417 Å)
Wolfram	(74)	1·408 Å	(in Achterkoordination 1·366 Å)
Rhenium	(75)	1·371 Å	
Osmium	(76)	1·336 Å	
Iridium	(77)	1·352 Å	
Platin	(78)	1·380 Å	
Gold	(79)	1·439 Å	

Die Fig. 1 zeigt uns den Verlauf der Atomradien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Man erkennt, dass Rhenium sich regelmässig zwischen seine beiden Nachbarn einordnet, während der Radius des metallischen Mangans grösser ist, als jener der beiden Nachbarn Chrom und Eisen. Dementsprechend dürfte das Rhenium nicht wesentlich tieferen Schmelzpunkt besitzen als Wolfram und Osmium, während Mangan bekanntlich bedeutend tiefer schmilzt als Eisen und Chrom. Dasselbe gilt für die Siedepunkte. Dies ist durchaus in Übereinstimmung mit den von I. und W. NODDACK[4]) mitgeteilten Daten über Schmelzpunkt und Siedepunkt des Rheniums.

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Chem. **133**, 397 1928. [2]) A. E. VAN ARKEL, Z. physikal. Chem. **130**, 100. 1927. [3]) A. W. HULL und W. P. DAVEY, Physical Review **17**, 571. 1921. [4]) I. und W. NODDACK, Z. Elektrochem. **34**, 630. 1928.

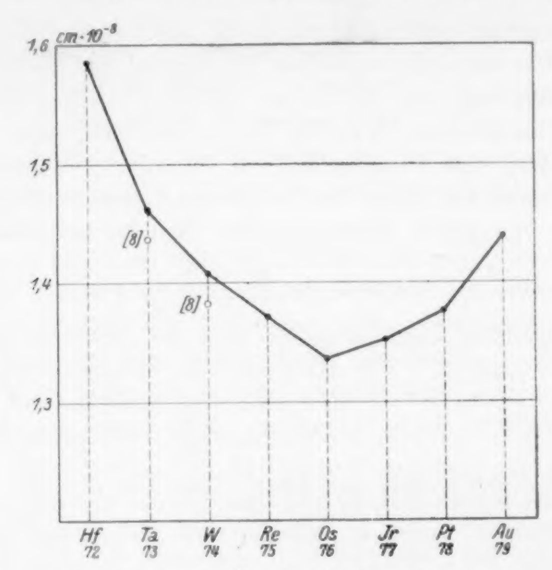


Fig. 1. Atomradien in [12]-Koordination.

Herrn Regierungsrat Dr. W. Noddack und Frau Dr. I. Noddack danke ich bestens für die liebenswürdige Zusendung des so wertvollen und interessanten Metalles, Herrn cand. E. Broch für die Herstellung der Röntgenaufnahmen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
11. Januar 1929.

Optische Untersuchung des Perylens und seiner Derivate.

II. Das sichtbare Absorptionsspektrum einiger Biderivate.

Von

Armin Dadieu.

(Aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 11. 28.)

Inhalt.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit[1]) werden die sichtbaren Absorptionsspektren einiger weiterer Biderivate des Perylens gemessen und wird der Einfluss der Substituenten elektronentheoretisch gedeutet.

I. Einführung.

Die in einer früheren Arbeit[1]) begonnenen Messungen an den sichtbaren Absorptionsspektren einfacher Perylenderivate werden hier fortgesetzt. Über Herstellung der Lösungen, Konzentration, Messmethodik und Messgenauigkeit gilt das in Mitteilung I Gesagte.

II. Messergebnisse.

1. 3, 9-Dipropionylperylen $C_{20}H_{10}(CO \,.\, C_2H_5)_2$. Messergebnisse siehe Fig. 1 und Tabelle 1.

2. 3, 9-Dibutirylperylen $C_{20}H_{10}(CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_3)_2$. Messergebnisse siehe Fig. 1 und Tabelle 2.

CH₃ CO CO CH₃

3. 3, 9-Diorthotoluylperylen $C_{20}H_{10}(CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3)$. Messergebnisse siehe Fig. 2 und Tabelle 3.

4. 3, 9-Dianisoylperylen $C_{20}H_{10}(CO . C_6H_4 . OCH_3)$. Messergebnisse siehe Fig. 2 und Tabelle 4.

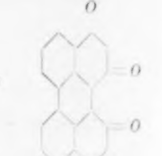
[1]) A. Dadieu, Z. physikal. Chem. **135**, 347. 1928.



5. 3, 10-Dinitroperylen $C_{20}H_{10}(NO_2)_2$. Messergebnisse siehe Fig. 3 und Tabelle 5.

6. 3, 10-Diaminoperylen $C_{20}H_{10}(NH_2)_2$. Messergebnisse siehe Fig. 3 und Tabelle 6.

7. 3, 10-Perylenchinon $C_{20}H_{10}O_2$. Messergebnisse siehe Fig. 4 und Tabelle 7.



8. 1, 12-Perylenchinon $C_{20}H_{10}O_2$. Messergebnisse siehe Fig. 4 und Tabelle 8.

Tabelle 1.
Dipropionylperylen.

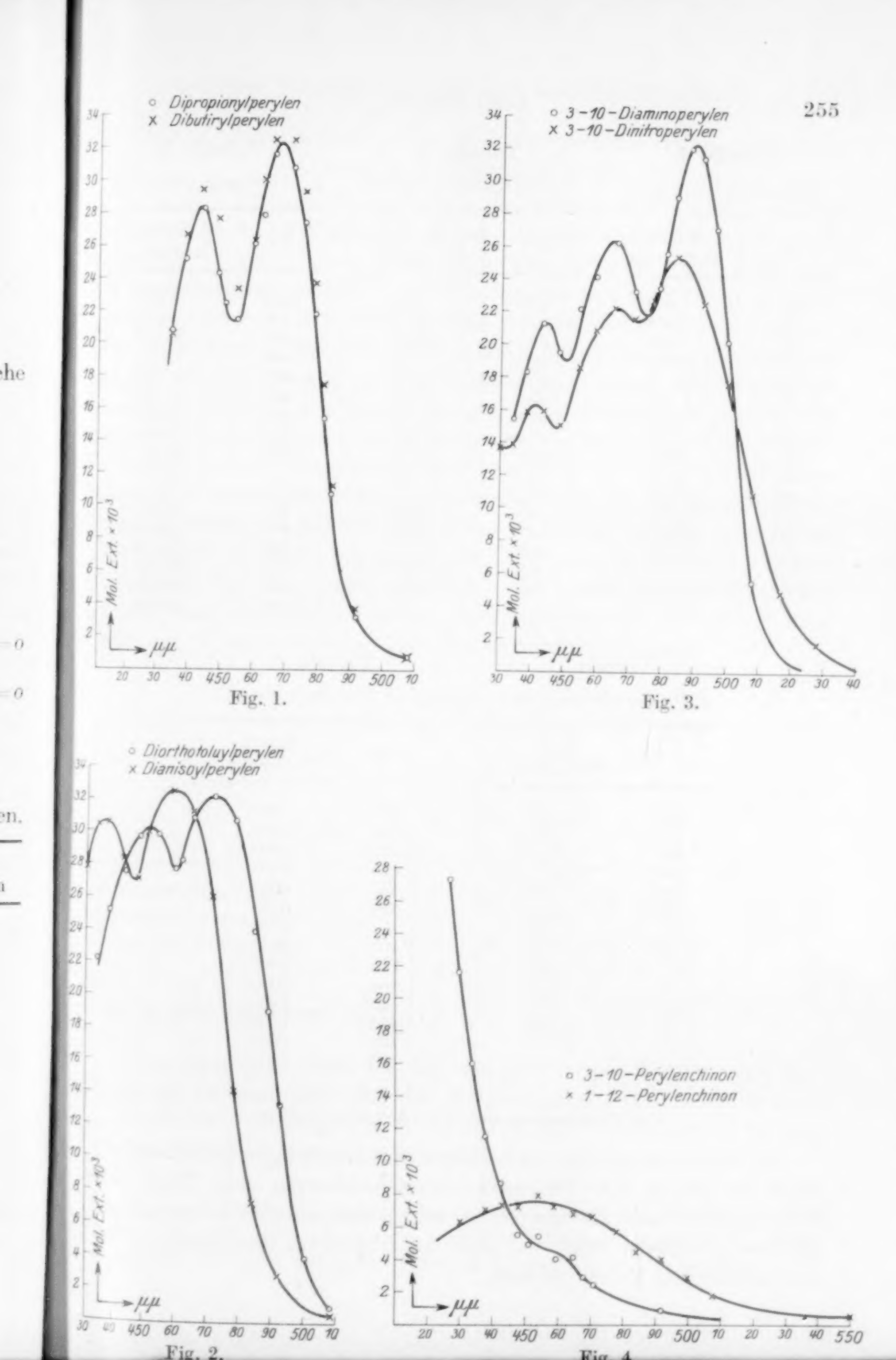
$\mu\mu$	Molare Extinktion
508	800
492	3200
484	10700
481	15300
478	21700
474·5	27300
471	30700
465	31500
462	27800
459	26000
454	21300
448	24100
443	28200
438	25100
434	20600

Tabelle 2.
Dibutirylperylen.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
508	900
492	3700
484	11200
481	17400
478	23600
474·5	29200
471	32400
465	32400
462	29900
459	26200
454	23200
448	27500
443	29200
438	26500
434	20400

Tabelle 3.
Diorthotoluylperylen.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
508	1000
500	4100
492	13400
488	19100
484	24000
478	30700
471	32200
465	30100
462	28200
459	27800
454	29800
448	29700
443	27600
438	25200
434	22200



○ Dipropionylperylen
× Dibutirylperylen
Mol. Ext. × 10³
μμ
Fig. 1.
○ 3-10-Diaminoperylen
× 3-10-Dinitroperylen
Mol. Ext. × 10³
μμ
Fig. 3.
○ Diorthotoluylperylen
× Diamisoylperylen
Mol. Ext. × 10³
μμ
Fig. 2.
○ 3-10-Perylenchinon
× 1-12-Perylenchinon
Mol. Ext. × 10³
μμ
Fig. 4.

Tabelle 4.

Dianisoylperylen.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
508	500
492	2900
484	7400
478	14200
471	26100
465	31200
459	32500
454·5	31700
451	29800
448	27000
443	28300
438	30600
434	30500
430	27700

Tabelle 5.

3, 10-Dinitroperylen.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
528	1700
517	4900
508	10900
500	17600
492	22400
484	25300
478	22400
471	21500
465	22100
459	20700
454	18500
448	15000
443	15800
438	15700
434	13800
430	13600

Tabelle 6.

3, 10-Diaminoperylen.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
528	000
508	5500
500	20100
496	26900
492	31200
488	31900
484	28900
481	25600
478	23300
471	23300
465	26200
459	24000
454	22000
448	19400
443	21200
438	18200
434	15300

Tabelle 7.

3, 10-Perylenchinon.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
492	900
471	2400
468	2900
465	4100
459	3900
454	5400
451	5000
448	5600
443	8900
438	11500
434	16000
430	21600
427	27300

Tabelle 8.

1, 12-Perylenchinon.

$\mu\mu$	Molare Extinktion
550	500
508	1800
500	2900
492	4100
484	4500
478	5700
471	6700
465	6800
459	7300
454	8000
448	7300
443	7300
438	7000
430	6300

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Da sämtliche untersuchten Körper mit einwertigen Substituenten (auch die beiden 3, 10-Derivate) Absorptionskurven vom Typus des Perylens aufweisen, die Kurven der beiden Chinone aber davon grundsätzlich verschieden sind, soll auch die Diskussion der Ergebnisse in zwei getrennten Teilen erfolgen.

1. Die Absorptionskurven der Perylenderivate mit einwertigen Substituenten.

In den Mittelpunkt der Betrachtung möge die Tabelle 9 gestellt werden. In ihr sind neben Angaben über die neu untersuchten 3, 9-Derivate[1]), auch solche über die beiden 3, 10-Derivate enthalten. Wenngleich diese letzteren mit den 3, 9-Körpern nicht ohne weiteres vergleichbar sind, so lassen sich doch mit Rücksicht auf das Ergebnis des in der vorhergehenden Arbeit untersuchten Tetrachlorperylens (das ja zwei *Cl* vermutlich auch in 3, 10-Stellung sitzen hat), einige allgemeine, die NO_2- und NH_2-Gruppe betreffende Schlüsse ziehen. Die Kurven dieser Körper unterscheiden sich von denen der anderen Derivate durch das Vorhandensein einer dritten, gegen das Ultraviolett zu liegenden Bande. Es ist zu vermuten, dass diese Bande auch im Spektrum des Perylens und der 3, 9-Derivate enthalten ist, aber erst infolge der grossen Verschiebung durch die NO_2- bzw. NH_2-Gruppe in den sichtbaren Teil des Spektrums rückt und visuell festgestellt werden kann. Eine Bestätigung dieser Vermutung könnte erst eine Untersuchung im ultravioletten Teil des Spektrums bringen.

Tabelle 9.

	Perylen	$CO.CH_3$	$CO.C_2H_5$	$CO.C_3H_7$	$CO.C_6H_4.CH_3$	$CO.C_6H_4.OCH_3$	NO_2 [2])	NH_2 [2])
Halbwertsbreite in $\mu\mu$	12·5	26·5	29	29·5	39·5	37·5	42·5	29
Unterschied gegen Perylen	0	14	16·5	17	27	25	30·0	16·5
Basisbreite in $\mu\mu$	25	39	45	45·5	59	55	70·0	46
Unterschied gegen Perylen	0	14	20	20·5	34	30	45	21
Rotverschiebung in $\mu\mu$	0	34·6	29·7	30	34	21·5	46	51·5
Zahl der Aussenelektronen	0	17	23	29	45	51	17	7

Im übrigen ist auch bei den neu gemessenen Körpern der Einfluss der Substituenten auf das Perylenmolekül prinzipiell derselbe und äussert sich durch eine Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Banden.

[1]) Sämtliche Angaben beziehen sich, wie in Mitteilung I, auf die längerwellige Bande; bezüglich der in der Tabelle angeführten Grössen „Basisbreite", „Halbwertsbreite" vgl. man das in der Mitteilung I Gesagte. [2]) 3, 10-Derivate.

Im Hinblick auf die elektronentheoretische Deutung sind einige der Ergebnisse von grösserem Interesse: In der 1. Mitteilung wurde nämlich die Verbreiterung der Banden auf eine Einwirkung der Elektronenhülle der Substituenten auf das absorbierende Zentrum zurückgeführt, wobei angenommen wurde, dass die Grösse der Verbreiterung von der Zahl und dem Energieniveau der Hüllenelektronen abhängig sei. Bei einigermassen vergleichbarem Energieniveau muss die Zahl von entscheidender Bedeutung sein und tatsächlich konnte auch in der vorhergehenden Arbeit paralleler Gang zwischen der Grösse der Verbreiterung und der Zahl der Aussenelektronen der Substituenten nachgewiesen werden. In einer weiteren Arbeit des Verfassers[1]) wurde dann an Hand eines grösseren Tatsachenmaterials auch auf anderen Gebieten eine solche Nachbarwirkung von Elektronenhüllen aufeinander festgestellt und nähere Vorstellungen über ihr Zustandekommen entwickelt. Es zeigte sich, dass man unter Annahme einer (theoretisch und experimentell begründeten) mit der Entfernung abnehmenden, abstossenden Kraft zwischen benachbarten Elektronensystemen diese Wirkungen erklären kann. Alle Erfahrungen zusammennehmend, wird man also erwarten dürfen, dass neben Zahl und Energieniveau noch die mittlere Entfernung der sich störenden Systeme für die Verbreiterung von Bedeutung sein wird.

Unter dieser Voraussetzung erklären sich sämtliche in der Tabelle 9 aufgeführten Verbreiterungen, sowie deren Nichtparallelgehen mit der Zahl der Aussenelektronen:

a) Die gegenüber der Gruppe $CO \,.\, C_2H_5$ nur geringe Steigerung der verbreiternden Wirkung der $CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_3$-Gruppe ist einzusehen, wenn man annimmt, dass die weiter entfernten Teile der Seitenkette nur mehr geringen Einfluss ausüben werden. Folgerichtig wird man dann schliessen, dass mit zunehmender Länge der Seitenkette die Verbreiterung asymptotisch einem Grenzwert zustreben wird, der praktisch wohl schon beim nächsten Glied, dem $CO \,.\, C_4H_9$, erreicht sein dürfte.

b) Die stärker verbreiternde Wirkung der *o*-Toluylgruppe ($CO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3$) im Vergleich zur Anisoylgruppe ($CO \,.\, C_6H_4 \,.\, OCH_3$) erklärt sich durch die Stellung der Substituenten im Phenylrest. Während im ersten Fall das CH_3 in *o*-Stellung zum CO, also relativ

[1]) Wird demnächst erscheinen.

nahe am absorbierenden Zentrum sitzt, steht die OCH_3-Gruppe des Anisoyls in *p*-Stellung zum CO.

c) Dass die äusserst starke Verbreiterung durch die NO_2-Gruppe im 3,10-Derivat nicht etwa allein durch die 3,10-Stellung bedingt sein kann, zeigen die relativ geringen Verbreiterungen beim 3,10-Perylendiamin, sowie im Tetrachlorperylen. Der starke Einfluss geht somit zumindest teilweise auf die Gruppe NO_2 selbst zurück. Er kann erklärt werden durch die Annahme sehr energiereicher Elektronenbahnen in dieser Gruppe; eine Vorstellung, die wegen des Vorhandenseins zweier Doppelbindungen im NO_2 plausibel erscheint. Ausserdem kann in der Nitrogruppe — wie man sie auch im Elektronenschema zu formulieren versucht[1]) — für den Stickstoff keine stabile Oktettanordnung erreicht werden, was ebenfalls für ein hohes Energieniveau der entsprechenden Elektronen spricht.

Was die durch die Substituenten hervorgerufenen Verschiebungen der Absorptionsbanden anlangt, so kann die in der ersten Arbeit vertretene Auffassung auch nach den Erfahrungen dieser Arbeit unverändert beibehalten werden. Demnach ist die Verschiebung der Banden auf das Zusammenwirken wenigstens zweier Komponenten — nämlich der Elektronenaffinität der Substituenten, sowie der auch für die Verbreiterung massgebenden Struktur ihrer Elektronenhüllen zurückzuführen (vgl. das in der S. 258 erwähnten Arbeit des Verfassers über Absorption Gesagte).

Inwieweit die im Falle der beiden 3,10-Derivate auftretenden, besonders starken Rotverschiebungen der Banden durch die 3,10-Stellung bedingt, oder in der Eigenart der NO_2- bzw. NH_2-Gruppe begründet sind, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

2. Die Absorptionskurven der Chinone.

Im Gegensatz zu allen bisher diskutierten Fällen, in denen trotz aller Unterschiede in Lage und Breite der Banden der Typus der Absorptionskurven der gleiche ist, tritt mit Einführung eines Chinon-

[1]) Folgende zwei Formulierungen sind denkbar:

A. O N O   B. O N O

Im Falle A kommt es zur Bildung einer Sechserschale, während das Schema B für den Stickstoff eine Zehneranordnung vorsieht.

sauerstoffs eine vollkommene Veränderung der Absorptionsverhältnisse ein. Das Molekül ist auch in optischer Hinsicht grundlegend verändert, wofür schon die rein qualitativ feststellbare Tatsache spricht, dass das ausserordentliche Fluorescenzvermögen der Derivate mit einwertigen Substituenten bei den Chinonen vollkommen aufgehoben ist.

Auch zwischen den beiden Chinonen selbst ist eine Verwandtschaft im Bau der Spektren nicht aufzufinden.

Unter Annahme der in der I. Mitteilung wiedergegebenen Elektronenformel des Perylens[1]) wird man den beiden Chinonen folgerichtig die zwei untenstehenden Formulierungen zuerkennen dürfen:

Im ersten Falle (3, 10-Chinon) wird die linke Hälfte, das sind zwei Kerne, benzoid, im zweiten Falle erreicht nur der zentrale Ring benzoide Struktur; beide Male aber ist die Elektronenanordnung des zentralen Teils des Moleküls, in dem die farbgebenden Elektronengruppen vermutet wurden (vgl. die vorhergehende Mitteilung) verändert.

IV. Zusammenf

Die Messungen an den im Sichtbaren liegenden Absorptionsbanden verschiedener Perylenderivate werden fortgesetzt und der Einfluss folgender Substituenten studiert: $CO . C_2H_5$, $CO . C_3H_7$, $CO . C_6H_4 . CH_3$ (o), $CO . C_6H_4 . OCH$ (p), NO_2, NH_2 (letztere beiden in 3, 10-Stellung).

Der Einfluss auf die Absorptionsbanden des Perylens ist grundsätzlich von dem der früher untersuchten Substituenten nicht ver-

---

[1]) In dieser sind übrigens irrtümlicherweise in den Stellungen 9 und 10 anstatt der C-Atome O-Atome eingezeichnet worden.

schieden. Auch diesmal tritt Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Banden ein, wovon die beiden ersteren von dem in der I. Mitteilung eingenommenen Standpunkt aus gedeutet werden.

Die Absorptionskurven zweier Perylenchinone werden ausgemessen und festgestellt, dass die Absorptionsverhältnisse dieser Körper gegenüber dem Perylen vollkommen verändert sind.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. A. ZINKE, der mir die notwendigen Körper auch diesmal in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur Topochemie der Kontakt-Katalyse. II.

Über einen experimentellen Fall der Adlineation.

Von

G.-M. Schwab und E. Pietsch.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 29.)

Die von A. Eisner bei der Untersuchung der Austausch-Adsorption an Kristallen gefundene bevorzugte Adsorption an den Kristallkanten wird vom Standpunkte der in einer früheren Mitteilung[1]) entwickelten Anschauung über das Wesen der Kontaktkatalyse als Adlineation interprätiert.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung I[1]) haben die Verfasser den Vorschlag gemacht, zur Deutung der katalytischen Kinetik und der Erscheinungen der Aktivierung und Desaktivierung die von H. S. Taylor postulierten aktiven Zentren sich in linearen Inhomogenitäten der Katalysatoroberfläche lokalisiert zu denken[2]). Als solche aktiven Linien wurden insbesondere Kristallkanten, Korngrenzen und ähnliches angesprochen. Solchen Gebilden wurde eine gegenüber der Brutto-Oberfläche vergrösserte Adsorptionswärme und damit verminderte Aktivierungswärme zugeschrieben. Im allgemeinen Fall bedeutet dies auch eine gegenüber der Brutto-Oberfläche erhöhte Adsorptionsdichte an diesen linearen Gebilden, die als Adlineation bezeichnet worden ist.

In dem Bestreben, das Vorhandensein dieser Adlineation durch eigene Versuche und Sichtung vorhandenen Materials nachzuweisen, finden wir einen schönen hierher gehörigen Fall in der Studie von A. Eisner[3]). Verfasserin hat nach der radioaktiven Indicatormethode von Paneth die Austausch-Adsorption von Schwermetallionen an

---

[1]) G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 385. 1929.

[2]) Die Herren Bredig und v. Antropoff machen uns soeben in dankenswerter Weise darauf aufmerksam, dass neben den in unserer Mitteilung I angeführten Fällen insbesondere die von v. Antropoff seinerzeit im Bredigschen Laboratorium studierte pulsierende H_2O_2-Zersetzung an *Hg* ein eindeutiges Beispiel einer Grenzlinien-Katalyse darstellt, indem dort gezeigt werden konnte (Z. physikal. Chem. **62**, 567. 1908), dass die gesamte Sauerstoffentwicklung proportional der Längenausdehnung der Grenzlinien der Haut ist, die das Quecksilber intermittierend überzieht.

[3]) A. Eisner, Über den kinetischen Austausch an der Oberfläche natürlicher und künstlicher Kristalle. Diss. Berlin 1926.

Kristallgittern untersucht. Sie kommt zu dem Schluss, dass diese Art der Adsorption sich häufig, besonders bei vielen natürlich gewachsenen Kristallen, wie z. B. Crocoit ($PbCrO_4$), nicht auf die ganze Kristalloberfläche erstreckt, sondern hauptsächlich von den Rändern der Kristallflächen aus erfolgt. Mit freundlicher Erlaubnis der Verfasserin geben wir zwei Aufnahmen wieder (Fig. 1 und 2), die durch Auflegen

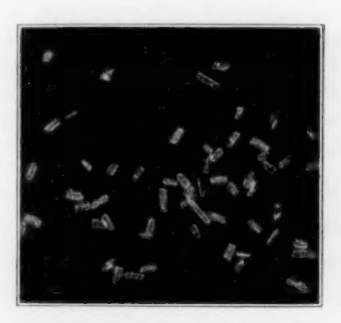


Fig. 1.
Adlineation an Crocoit.

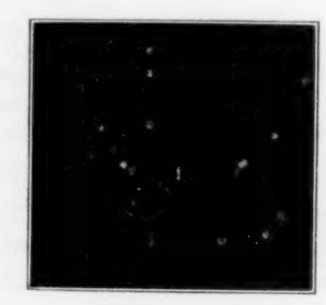


Fig. 2.
Adlineation an Crocoit bzw. Bleisulfid.

von Crocoitkristallflächen mit adsorbiertem radioaktiven Blei auf eine photographische Platte gewonnen worden sind. Sie zeigen deutlich die sehr starke Adlineation des Adsorbats an den Kristallkanten. Man wird sich vorstellen müssen, dass die weniger feste Bindung der Kantenpartikeln, ebenso wie zur Austausch-Adlineation auch zu einer Adlineation gitterfremder Molekelarten führt.

Eine experimentelle Verfolgung des Gedankenganges über eine solche Adlineation hinaus zur lokalisierten chemischen Reaktion ist geplant.

München und Berlin, im Dezember 1928.

Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken.

Von

Louis S. Kassel.

(Eingegangen am 7. 1. 29.)

Die Verknüpfung eines Zerfalls nach der ersten Ordnung mit einem solchen nach der zweiten, wie es RIESENFELD und SCHUMACHER für Ozon berichten, stimmt mit der monomolekularen Reaktionstheorie des Verfassers überein. Es ist jedoch noch nicht sicher, ob die Reaktion der ersten Ordnung in diesem Falle nicht heterogen ist.

RIESENFELD und SCHUMACHER[1]) haben eine Abhandlung mit dem obigen Titel veröffentlicht. Sie berichten, dass in Mischungen von Ozon und Sauerstoff der Ozonzerfall als Summe einer Reaktion der ersten und zweiten Ordnung verläuft. Bei grossen Drucken von Ozon ist die Reaktion nahezu eine der zweiten Ordnung und bei kleinen Drucken (50 bis 100 mm Schwefelsäure) von der ersten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Sauerstoffdruck unabhängig. Dies widerspricht dem Ergebnis von RIESENFELD und BOHNHOLZER[2]). Die Aktivierungswärme der Reaktion, die nach der ersten Ordnung verläuft, scheint 20000 cal zu betragen.

Der Verfasser, KASSEL[3]), hat gezeigt, dass der Zerfall komplizierter Moleküle bei grossem Druck nach der zweiten Ordnung, bei kleineren Drucken nach der ersten Ordnung, und bei noch kleineren Drucken wieder nach der zweiten Ordnung mit vergrösserter Geschwindigkeitskonstante verlaufen soll. Dieser zweite Übergang ist für mehrere Reaktionen (Zerfall von Azomethan, Propionaldehyd usw.) bekannt, und es ist gezeigt worden, dass der Zerfall von Acetaldehyd wahrscheinlich ein Beispiel für den ersten Übergang ist.

Es ist interessant, dass ein so einfacher Stoff wie das Ozon dies Verhalten zeigen soll. Es ist kein anderes dreiatomiges Gas bekannt, das monomolekular zerfällt. Und keine andere monomolekulare Reaktion zeigt eine so kleine Geschwindigkeit, wie sie für das Ozon gefunden ist. Wegen dieser kleinen Geschwindigkeit soll die bimolekulare Reaktion bei gemässigten Drucken vorherrschen.

---

[1]) RIESENFELD u. SCHUMACHER, Z. physikal. Chem. **138**, 268. 1928. [2]) RIESENFELD u. BOHNHOLZER, Z. physikal. Chem. **130**, 241. 1927. [3]) KASSEL, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1344. 1928.

Leider scheint in der Arbeit von RIESENFELD und SCHUMACHER der Beweis, dass die nach der ersten Ordnung verlaufende Reaktion homogen ist, nicht überzeugend zu sein. Sie haben gefunden, dass, wenn man das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen verdoppelt, die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion um 30% bis 40% zunimmt. Aber sie haben ebenfalls gefunden, dass, wenn die Oberfläche durch in das Reaktionsgefäss eingesetzte Glasringe oder Glasscherben vergrössert war, die Geschwindigkeit mehr als der zugesetzten Oberfläche entspricht, zunimmt. Man kann infolgedessen keine bestimmten Schlussfolgerungen hinsichtlich der Homogenität der Reaktion ziehen, bis man nicht übereinstimmende Ergebnisse erreicht hat. Ist der Primärvorgang bei der monomolekularen Reaktion:

$$O_3 = O_2 + O$$

mit einer Aktivierungswärme von 20000 cal, und ist die Bildungswärme des Ozons 35000 cal, dann folgt hieraus für den Wert der Dissoziationswärme des Sauerstoffs ungefähr 110000 cal. Der aus den Spektren bestimmte Wert ist nahe 150000 cal.

California, Institute of Technology. Passadena, California, U.S.A.

Inhalt.

Bei der Schriftleitung vom 19. Januar bis 4. März 1929 eingegangene Arbeiten:

A. Trifonoff, Über die Rolle der Gefässwände in der photochemischen Reaktion H_2+Cl_2. (Mit 1 Figur im Text.)

L. Thomassen, Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle.

A. Dumanski, *Z. Česchewa* und *A. Banow*, Ein Leuchteffekt bei der Elektrolyse an Quecksilberelektroden. (Mit 1 Figur im Text.)

Gunnar Hedestrand, Die Berechnung der Molekularpolarisation gelöster Stoffe bei unendlicher Verdünnung. (Mit 6 Figuren im Text.)

K. R. Andress, Das Röntgendiagramm der nativen Cellulose. (Eine Studie über die Intensitäten des Diagramms.) (Mit 3 Figuren im Text.)

Hans Fromherz und *Wilhelm Menschick*, Optische Beziehungen zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen. (Mit 11 Figuren im Text.)

Hans Fromherz und *Wilhelm Menschick*, Ein einfaches Interferometer zur Messung kleiner Schichtdicken. (Mit 2 Figuren im Text.)

Walter Frankenburger und *Robert Zell*, Über die Einwirkung optisch angeregter Quecksilberatome auf Kohlenwasserstoffmoleküle.

Klaus Clusius, Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10° abs. und ihrem Tripelpunkt. (Mit 8 Figuren im Text.)

Walter Hückel, Molekülbau und Dipolmoment. (Mit 4 Figuren im Text.)

J. A. Christiansen, Über die thermische Chlorwasserstoffbildung. (Mit 3 Figuren im Text.)

W. Jost und *G. Jung*, Der Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung. I. (Mit 3 Figuren im Text.)

W. Jost, Der Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung. II. (Mit 3 Figuren im Text.)

Leipunsky und *Sagulin*, Zusatz zur Arbeit „Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff".

W. Albert Noyes jr., Die photochemische Reaktion zwischen Quecksilberdampf und Sauerstoff.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 2 Druckbogen (32 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, bei einem Umfang von über 2 Druckbogen 50 Gratisseparate, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits **auf dem Manuskript** zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages

Die Reaktion zwischen Stickstoffpentoxyd und Ozon. II[1].

Von

H. J. Schumacher und G. Sprenger.

(Eingegangen am 26. 1. 29.)

Es wird die Reaktion zwischen Stickstoffpentoxyd und Ozon in einer Apparatur untersucht, die es gestattet, das Reaktionsgemisch zu photometrieren und gleichzeitig den Druck zu messen. Die Konzentrationen von N_2O_5 und O_3 wurden in weitgehendstem Masse variiert ($N_2O_5 = 1:120$, $O_3 = 1:200$). Es ist gelungen, eine Gleichung aufzustellen, die den Reaktionsverlauf genau wiedergibt und ein Reaktionsschema zu finden, das zu dieser Gleichung führt.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[2] haben wir gezeigt, dass zwischen Stickpentoxyd und Ozon bereits bei Zimmertemperatur eine Reaktion statthat, deren Reaktionsgeschwindigkeit sich in erster Annäherung durch die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung darstellen lässt. Die so berechneten Konstanten steigen gegen Ende der Reaktion, d. h. mit abnehmender Ozonkonzentration, an. Diesen Gang der Konstanten erklärten wir damit, dass die bimolekulare Reaktion zwischen Stickpentoxyd und Ozon durch eine durch den monomolekularen Eigenzerfall des Stickpentoxyds bedingte weitere Reaktion überlagert wird. Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen grösser war als die aus der Aktivierungswärme und der Stosszahl berechnete, schlossen wir auf eine Kettenreaktion. Als wesentliches Glied dieser Kette sahen wir das spektroskopisch nachgewiesene NO_3 an. Bei den damaligen Versuchen wurde die N_2O_5-Konzentration nur in geringem Masse geändert und die einzelnen Versuche mit verschiedenen Ozonkonzentrationen ausgeführt. Infolgedessen gestatteten sie nicht, den Kettenmechanismus eindeutig aufzuklären. Nur durch extreme Variation der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer lässt sich dies erreichen. In der folgenden Arbeit ist dies durchgeführt worden.

---

[1] Schumacher, Sprenger: Stickstoffpentoxyd und Ozon I. Z. physikal. Chem. **136**, 77. 1928. [2] Schumacher, Sprenger, loc. cit

Die Versuche.

Zur Ausführung der Versuche diente dieselbe Apparatur, die in der Arbeit „Der Zerfall von Stickpentoxyd. II“[1]) eingehend beschrieben ist. Die Konzentrationen von Stickpentoxyd und Ozon wurden in folgender Weise bestimmt: Zunächst wurde Stickdioxyd in das evakuierte Reaktionsgefäss eingegeben. Nach Berücksichtigung des Gleichgewichts $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ konnte aus der Druckbestimmung der dem Dioxyd entsprechende N_2O_5-Wert berechnet werden. Durch langsames Zugeben von konzentriertem Ozon wurde das Dioxyd zu Pentoxyd oxydiert und weiter Ozon in gewünschter Menge eingelassen. Der Verbrauch allen Ozons zeigte sich durch das Auftreten von NO_2 an, dessen Konzentration nun durch Photometrieren bestimmt wurde. Hieraus und aus der Druckänderung bis zum Zeitpunkt des Photometrierens lässt sich die Ozonkonzentration berechnen.

Die Ozonkonzentration wurde im Verhältnis 1:200, die des Stickpentoxyds im Verhältnis 1:120 geändert. Es wurden Versuche bei 20° C und bei 36° C, und zwar jeder Versuch doppelt, gemacht.

Es zeigte sich, dass man zur Erklärung der Versuche nicht mehrere nebeneinander laufende Reaktionen, die sich übereinanderlagern, anzunehmen braucht. Vielmehr lässt sich der Reaktionsverlauf über das ganze Konzentrationsintervall durch die Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = k[N_2O_5]^{2/3} \cdot [O_3]^{2/3}$$

sehr genau darstellen.

In den folgenden Versuchen, die als Beispiele angegeben sind, bedeutet T die Temperatur in °C, t die Zeit in Minuten, P den Gesamtdruck, pN_2O_5 den N_2O_5-Druck, pO_3 den O_3-Druck — alle Druckangaben in Millimeter Hg bei der jeweiligen Temperatur. k' bedeutet die nach der Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = k'[O_3]^{2/3}$$

von Punkt zu Punkt berechneten Konstanten. k endlich ergibt sich aus

$$k = \frac{k'}{[N_2O_5]^{2/3}},$$

da während des Reaktionsverlaufs, wie wir noch näher ausführen werden, die N_2O_5-Konzentration praktisch konstant bleibt. Die Druckänderung ist also lediglich auf Konto des Ozonzerfalls zu setzen.

[1]) Schumacher, Sprenger, Z. physikal. Chem. **140**, 281. 1929.

Versuch 36. $T = 20{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 0{\cdot}608$ mm. $O_3 = 221{\cdot}0$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^3$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^3$
0	238·0	221·0	—	352·0	288·7	119·6	4·38
15·33	240·7	215·6	4·85	422·5	296·4	104·2	4·74
32·67	243·8	209·4	5·03	487·5	302·8	91·4	4·65
52·17	247·2	202·6	4·98	531·5	307·2	82·6	5·10
74·33	250·7	195·6	4·63	580·5	311·2	74·6	4·45
100·75	255·0	187·0	4·91	627·5	314·9	67·2	4·61
123·00	258·6	179·8	4·98	687·5	319·6	57·8	4·97
149·92	262·1	172·8	4·13	740·0	323·3	50·4	4·93
177·5	266·0	165·0	4·61	1276	344·3	8·4	4·25
212·0	271·4	154·2	5·00	1396	346·3	4·4	4·74
268·0	278·6	139·8	4·58	1564	347·8	1·4	4·39
323·0	285·5	126·0	4·81	1770	348·1	0·8	—

$k'_{\mathrm{Mittel}} = 4{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$. $k = 6{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 16. $T = 20{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 2{\cdot}99$ mm. $O_3 = 102{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	122·8	102·6	—	197·5	157·1	34·0	1·10
16·3	126·5	95·2	1·05	253·0	162·6	23·0	1·04
33·0	130·2	87·8	1·10	287·0	165·1	18·0	0·98
53·5	134·7	78·8	1·15	326·75	167·8	12·6	1·10
103·5	143·4	60·8	1·06	376·5	170·3	7·6	1·07
132·5	148·2	51·8	1·05	441·5	172·4	3·4	0·83
161·75	152·6	43·0	1·14	602·5	174·1	0·0	—

$k'_{\mathrm{Mittel}} = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$. $k = 5{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 24. $T = 20{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 12{\cdot}98$ mm. $O_3 = 173{\cdot}4$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	225·5	173·4	—	52·17	268·8	86·8	3·21
3·42	229·2	166·0	3·52	60·08	273·8	76·8	3·36
7·67	233·5	157·4	3·40	68·91	278·3	67·8	2·93
11·83	237·9	148·6	3·66	77·58	282·3	59·8	2·88
16·50	242·0	140·4	3·16	85·83	286·3	51·8	3·32
20·50	245·6	123·2	3·38	97·67	290·5	43·4	2·72
28·67	252·3	120·0	3·17	112·58	295·5	33·4	2·94
33·17	255·9	112·6	3·46	128·08	300·1	24·2	3·15
38·92	259·9	104·6	3·05	169·75	307·9	8·6	2·92
44·58	263·9	96·6	3·24	189·0	310·0	4·4	3·13

$k'_{\mathrm{Mittel}} = 3{\cdot}19 \cdot 10^{-2}$. $k = 5{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 12. $T = 20{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 29{\cdot}4$ mm. $O_3 = 98{\cdot}0$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	165·0	98·0	—	36·50	195·7	36·6	5·21
3·0	168·5	91·0	5·66	46·50	200·8	26·4	5·11
5·92	171·8	84·4	5·74	59·25	206·1	15·8	5·19
9·67	175·3	77·4	4·99	71·50	209·4	9·2	5·29
13·75	179·1	69·8	5·27	90·58	212·6	2·8	5·08
23·83	187·4	53·2	5·26				

$k'_{\mathrm{Mittel}} = 5{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$. $k = 5{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 27. $T = 20{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 64{\cdot}7$ mm. $O_3 = 143{\cdot}0$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	238·0	143·0	—	19·58	278·3	62·4	9·6
2·17	243·8	131·4	10·0	22·67	282·2	54·6	8·4
4·0	248·8	121·4	10·5	26·17	286·7	45·6	9·4
5·87	252·8	113·4	8·9	30·0	290·9	37·2	9·2
7·78	257·5	104·2	10·5	34·33	294·9	29·2	9·0
9·93	261·9	95·2	9·8	40·0	299·0	21·0	10·3
11·92	265·7	87·6	9·5	48·57	303·7	11·6	8·4
14·33	269·9	79·2	9·1	62·37	308·7	1·6	10·2
16·92	274·1	70·8	9·2				

$k'_{\text{Mittel}} = 9{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$. $k = 5{\cdot}90 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 42. $T = 36{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 0{\cdot}169$ mm. $O_3 = 255{\cdot}8$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	266·3	255·8	—	170·25	336·3	115·8	1·28
11·17	272·1	244·2	1·31	184·75	340·7	107·0	1·31
24·50	278·7	231·0	1·28	203·0	345·8	96·8	1·28
36·67	284·3	219·8	1·25	222·0	350·6	87·2	1·23
49·58	290·3	207·8	1·29	241·33	355·6	77·2	1·36
62·17	296·1	196·2	1·34	260·77	359·8	68·8	1·35
69·83	299·3	189·8	1·25	282·75	364·1	60·2	1·19
77·75	302·9	182·6	1·39	310·83	369·4	49·6	1·20
85·50	306·0	176·4	1·25	335·50	373·6	41·2	1·34
95·57	310·3	167·8	1·39	363·75	377·5	33·4	1·22
105·83	314·3	149·8	1·31	390·08	380·6	27·2	1·57
117·50	318·3	151·8	1·09	425·83	384·4	19·6	1·30
128·50	322·4	143·6	1·33	477·83	388·4	11·6	1·52
141·75	327·2	134·0	1·35	531·83	391·0	6·4	1·11
157·0	332·2	124·0	1·30	609·0	393·7	0·5	1·46

$k'_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-2}$. $k = 4{\cdot}22 \cdot 10^{-2}$.

Versuch 33. $T = 36{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 0{\cdot}505$ mm. $O_3 = 169{\cdot}4$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	225·6	169·4	—	82·00	273·1	74·4	2·23
5·67	230·0	160·6	2·58	91·50	277·3	66·0	2·60
11·50	234·5	151·6	2·66	102·25	280·9	58·8	2·13
16·33	237·6	145·4	2·24	114·33	285·0	50·6	2·36
22·67	241·7	137·2	2·42	125·25	288·3	44·0	2·34
28·92	245·8	129·0	2·52	138·25	292·0	36·6	2·33
36·08	249·1	120·8	2·30	155·0	295·7	29·2	2·15
42·75	254·0	112·6	2·57	173·5	299·7	21·2	2·51
49·42	257·9	104·8	2·57	203·5	303·9	12·8	2·12
56·42	261·1	98·4	2·10	225·0	306·6	7·4	2·68
65·00	265·5	89·6	2·48	256·0	308·5	3·6	(1·97)
73·17	269·5	81·6	2·52	297·0	309·7	1·2	(1·63)

$k'_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$. $k = 3{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$.

Versuch 34. $T = 36{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 1{\cdot}69$ mm. $O_3 = 195{\cdot}4$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	213·2	195·4	—	44·67	266·4	89·0	4·54
3·25	218·2	185·4	4·47	50·27	271·3	79·2	4·54
5·75	222·0	177·8	4·56	55·50	275·4	71·0	4·40
8·57	226·0	169·8	4·49	62·42	280·3	61·2	4·36
12·05	230·4	161·0	4·22	68·75	284·0	53·8	3·93
15·33	234·8	152·2	4·58	75·83	288·2	45·4	4·37
19·00	239·5	142·8	4·46	83·75	292·1	37·6	4·10
22·00	243·1	135·6	4·45	90·42	295·5	30·8	4·83
25·33	247·1	127·6	4·64	100·83	299·6	22·6	4·38
28·75	250·7	120·4	4·22	110·50	302·3	17·2	3·81
32·80	255·2	111·4	4·66	124·50	305·6	10·6	4·09
37·25	259·3	103·2	4·09	141·75	308·5	4·8	4·30
40·50	262·5	96·8	4·58	172·58	310·4	1·0	—

$k'_{\text{Mittel}} = 4{\cdot}42 \cdot 10^{-2}$. $k = 3{\cdot}11 \cdot 10^{-2}$.

Versuch 40. $T = 36{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 7{\cdot}17$ mm. $O_3 = 275{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10^2$
0	347·8	275·6	—	19·37	426·2	118·8	1·12
1·50	355·2	260·8	1·13	21·48	431·2	108·8	1·07
2·65	360·9	249·4	1·23	23·25	436·0	99·2	1·24
3·75	366·7	237·8	1·35	25·50	441·2	88·8	1·09
4·82	371·8	227·6	1·25	28·0	446·8	77·6	1·19
6·15	377·6	216·0	1·19	30·43	451·7	67·8	1·13
7·30	382·9	205·4	1·30	32·55	455·8	59·6	1·21
8·50	387·5	196·2	1·08	34·73	459·3	52·6	1·03
10·30	394·7	181·8	1·21	37·77	463·9	43·4	1·15
11·58	399·2	172·8	1·11	41·18	468·5	34·2	1·17
12·92	404·7	161·8	1·36	44·57	472·5	26·2	1·20
14·25	409·9	151·4	1·34	48·58	476·0	19·2	1·09
15·47	413·7	143·8	1·11	53·77	480·0	11·2	1·26
16·73	418·0	135·2	1·25	59·33	482·2	6·8	0·91
18·25	422·4	126·4	1·12	67·92	484·7	1·8	1·11

$k'_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}17 \cdot 10^{-1}$. $k = 3{\cdot}14 \cdot 10^{-2}$.

Versuch 41. $T = 36{\cdot}0^\circ$ C. $N_2O_5 = 20{\cdot}8$ mm. $O_3 = 196{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10$	t	P	p_{O_3}	$k' \cdot 10$
0	317·4	196·6	—	7·57	371·5	88·4	2·70
0·67	322·8	185·8	2·43	8·57	376·5	78·4	2·62
1·10	326·9	177·6	2·97	9·77	381·3	68·8	2·22
1·60	331·6	168·2	3·06	10·80	385·7	60·0	2·44
2·20	336·3	158·8	2·61	12·00	389·9	51·6	2·14
2·80	341·6	148·2	3·07	13·27	394·2	43·0	2·56
3·47	346·6	138·2	3·01	14·55	397·9	35·6	2·24
4·12	351·2	129·0	2·71	15·30	401·5	28·4	2·55
4·80	355·8	119·8	2·72	17·60	404·7	22·0	2·24
5·47	359·9	111·6	2·58	20·13	408·5	14·4	2·24
6·17	364·2	103·0	2·73	23·40	413·0	5·4	2·76
6·87	367·6	96·2	2·29	28·00	415·4	0·6	2·66

$k'_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}59 \cdot 10^{-1}$. $k = 3{\cdot}42 \cdot 10^{-2}$.

Wie die Versuche zeigen, stimmen die Konstanten während eines Versuches und auch die Mittelwerte der einzelnen Versuche gut überein. Lediglich die Konstanten bei sehr kleinen Pentoxyddrucken liegen etwas höher. Wahrscheinlich aber sind diese Abweichungen durch die veränderte Bestimmung der kleinen N_2O_5-Konzentrationen bedingt. Da nämlich die direkte Ablesung von nur einigen Zehnteln Millimeter Gesamtdruck bei unserer Versuchsanordnung nicht sehr genau sein konnte, wurden die N_2O_5-Konzentrationen unterhalb 1 mm in der folgenden Weise bestimmt. Es wurde zuerst eine grössere Menge NO_2 (10 bis 15 mm) in das Reaktionsgefäss gegeben, darauf Sauerstoff (150 bis 200 mm) hinzugelassen und dann auf den gewünschten NO_2-Partialdruck abgepumpt. Im schädlichen Raum des Quarzmanometers (etwa 1 bis 2 cm³) war die NO_2-Konzentration grösser als im Reaktionsgefäss; beim Abpumpen des Gasgemisches auf den gewünschten Druck gelangte dieses NO_2 zum Teil in das Reaktionsgefäss. Wegen des kleinen Inhaltes des Reaktionsgefässes (etwa 110 cm³) konnte so die Konzentrationsbestimmung des N_2O_5 fehlerhaft, und zwar immer zu klein, ausfallen. Für diese Annahme spricht, dass die zu grossen k-Werte gleichmässig bei allen in dieser Weise ausgeführten Versuchen und nur bei diesen auftreten.

Tabelle 1. 20·0° C.

Versuch Nr.	N_2O_5	$k \cdot 10^3$
36	0·608	6·58
37	0·652	6·50
18	1·68	5·24
17	1·80	5·21
15	2·93	5·44
16	2·99	5·21
13	7·10	5·25
22	7·53	5·99
23	7·60	6·09
10	13·00	5·62
24	12·98	5·77
12	29·40	5·54
26	29·40	5·46
14	43·70	5·52
25	43·80	5·66
27	64·70	5·90
28	66·50	5·60

$k_{\text{Mittel}} = 5·57 \cdot 10^{-3}$.

Sind die Drucke in Millimeter Hg bei 0° gemessen, so ist $k_{\text{Mittel}} = 5·71 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 2. 36·0° C.

Versuch Nr.	N_2O_5	$k \cdot 10^3$
42	0·169	42·2
33	0·505	37·8
39	0·529	39·6
34	1·69	31·1
35	1·72	29·0
32	3·42	29·9
30	3·46	30·2
29	6·89	32·2
40	7·17	31·4
31	7·30	31·2
38	12·0	31·6
41	20·8	34·2

$k_{\text{Mittel}} = 31·2 \cdot 10^{-3}$.

Sind die Drucke in Millimeter Hg bei 0° angegeben, so wird $k_{\text{Mittel}} = 32·5 \cdot 10^{-3}$.

Die beiden vorstehenden Tabellen zeigen die Mittelwerte der Konstanten der Versuche bei 20° C und 36° C. Der Temperaturkoeffizient für 10° berechnet sich hieraus zu $\sqrt[1.6]{\frac{32.5}{5.71}} = 2.97$. Die entsprechende Aktivierungswärme beträgt 19200 cal.

Diskussion und Deutung der Versuchsergebnisse.

Wie aus dem Vorangehenden hervorgeht, lassen sich alle Versuche sehr genau durch die Gleichung $\frac{dp}{dt} = k[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3}$ wiedergeben. Es handelt sich nun darum, einen Reaktionsmechanismus ausfindig zu machen, der ungezwungen zu dieser Gleichung führt. Das folgende Geflecht von Reaktionen genügt den Anforderungen.

1. $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + {}^1/_2 O_2$ (Konstante k_1),
2. $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ (Konstante k_2),
3. $NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$ (Konstante k_3),
4. $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ (Konstante k_4).

Reaktion (1) deutet ganz formal den monomolekularen Eigenzerfall des N_2O_5 an. Es wird hierbei gänzlich offen gelassen, wie er im einzelnen erfolgt, d. h. welche Stickoxyde primär entstehen und ob der Zerfall eine Kettenreaktion ist oder nicht. Die Konstante k_1 muss also nicht unbedingt die Konstante des monomolekularen N_2O_5-Zerfalles sein; doch kann k_1 höchstens kleiner sein. Wenn nämlich der N_2O_5-Zerfall über eine „chemische Kette" verläuft, lässt sich denken, dass eines der intermediär gebildeten Stickoxyde mit dem Ozon reagiert, wodurch die Kette abbricht. Die Konstante würde in diesem Falle kleiner werden. Für eine solche Annahme gibt es bisher noch keine sichere experimentelle Stütze[1]). Reaktion (2) und (3) sollen sehr rasch verlaufen. Reaktion (2) liefert das NO_3, den eigentlichen Kettenträger, während Reaktion (3) für den Zerfall, den wir messen, verantwortlich zu machen ist. (4) ist die Reaktion, die das Abbrechen der Kette verursacht, indem aus NO_3 und NO_2 Stickpentoxyd zurückgebildet wird[2]).

Charakteristisch ist, dass wir verlangen müssen, dass das NO_3 weder mit O_3 noch mit N_2O_5 reagieren kann, sondern dass sein Verschwinden [von (4) abgesehen] nur über die bimolekulare Reaktion

[1]) Siehe N_2O_5 II, SCHUMACHER, SPRENGER, loc. cit. [2]) Vgl. auch N_2O_5 II; loc. cit.

$NO_3 + NO_3 = 2NO_2 + O_2$ erfolgen soll. Dies stimmt sehr gut mit der Tatsache überein, dass zur Oxydation von NO_2 zu N_2O_5 nur eine O_3-Molekel gebraucht wird[1]). Der Reaktionsverlauf nach obigem Schema ist also ungefähr der folgende: Das Stickpentoxyd zerfällt zunächst spontan (Reaktion 1); die hierbei gebildeten Stickoxyde werden zu NO_3 oxydiert (Reaktion 2). Das NO_3 reagiert nach einem erfolgreichen Zusammenstoss mit einer zweiten NO_3-Molekel unter NO_2-Bildung (Reaktion 3). Das NO_2 wird durch O_3 wieder zu NO_3 oxydiert (Reaktion 2) usw. Die Kette läuft so lange, bis das NO_3 mit einem NO_2 unter N_2O_5-Bildung reagiert (Reaktion 4). Was wir also letzten Endes messen, ist der Zerfall des Ozons, während das N_2O_5 stets regeneriert wird, solange O_3 vorhanden ist.

Aus dem Reaktionsschema folgt für die Druckzunahme bzw. die Abnahme der Ozonkonzentration folgender Ausdruck:

$$\text{I.} \quad -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{2}k_1[N_2O_5] + k_3[NO_3]^2.$$

Die Konzentrationen der Zwischenprodukte erhält man, wie leicht zu übersehen, aus:

$$\text{II.} \quad \frac{d[NO_3]}{dt} = k_2[NO_2]\cdot[O_3] - k_3[NO_3]^2 - k_4[NO_3]\cdot[NO_2].$$

$$\text{III.} \quad \frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][O_3] + k_3[NO_3]^2 - k_4[NO_3][NO_2].$$

$$\text{IV.} \quad \frac{d[NO_3]}{dt} + \frac{d[NO_2]}{dt} = 2k_1[N_2O_5] - 2k_4[NO_3][NO_2].$$

In stationärem Zustande soll die Konzentration der Zwischenprodukte konstant sein. Dann ist:

$$\text{V.} \quad k_4[NO_3][NO_2] = k_1[N_2O_5]$$

und

$$\text{VI.} \quad NO_2 = \frac{2k_1[N_2O_5] + k_3[NO_3]^2}{k_2[O_3] + k_4[NO_3]}.$$

Gleichung VI in V eingesetzt, liefert:

$$k_1[N_2O_5] = k_4[NO_3]\frac{2k_1[N_2O_5] + k_3[NO_3]^2}{k_2[O_3] + k_4[NO_3]}$$

oder:

$$k_1k_2[N_2O_5][O_3] + k_1k_4[NO_3][N_2O_5] = 2k_1k_4[NO_3][N_2O_5] + k_4k_3[NO_3]^3$$

oder

$$\text{VII.} \quad [NO_3]^3 + \frac{k_1}{k_3}[NO_3][N_2O_5] - \frac{k_1k_2}{k_3k_4}[N_2O_5][O_3] = 0.$$

---

[1]) Siehe Daniels, Wulf und Karrer, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2402. 1922 und Schumacher, Sprenger, loc. cit.

Für NO_3 erhält man hieraus den folgenden Ausdruck:

$$\text{VIII.}\quad NO_3 = \sqrt[3]{\frac{k_1 k_2}{2 k_3 k_4}[N_2O_5][O_3] + \sqrt{\left(\frac{k_1 k_2}{2 k_3 k_4}[N_2O_5][O_3]\right)^2 + \left(\frac{k_1}{3 k_3}[N_2O_5]\right)^3}}$$
$$+ \sqrt[3]{\frac{k_1 k_2}{2 k_3 k_4}[N_2O_5][O_3] - \sqrt{\left(\frac{k_1 k_2}{2 k_3 k_4}[N_2O_5][O_3]\right)^2 + \left(\frac{k_1}{3 k_3}[N_2O_5]\right)^3}}.$$

Diese etwas komplizierte Gleichung nimmt die einfache, unsere Versuche wiedergebende Form an, wenn

$$\left(\frac{k_1 k_2}{2 k_3 k_4}[N_2O_5][O_3]\right)^2 \gg \left(\frac{k_1}{3 k_3}[N_2O_5]\right)^3,$$

denn dann wird $NO_3 = \sqrt[3]{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}[N_2O_5][O_3]}$ und man erhält für

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] + 2 k_3 \sqrt[3]{\left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}[N_2O_5][O_3]\right)^2}.$$

Da bei grösserer Ozonkonzentration der Eigenzerfall des N_2O_5 gegenüber der übrigen Reaktion nur sehr wenig ausmacht, kann man vereinfachen und schreiben:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = 2k \cdot [N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3},$$

wobei dann:
$$k = k_3 \left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}\right)^{2/3}$$

ist. Wir haben nun zu untersuchen, ob man tatsächlich die oben angegebene Vereinfachung vornehmen darf. Zu dem Zwecke müssen wir die Grösse der einzelnen Konstanten abschätzen.

k ist durch unsere Versuche gegeben. Für k_1 nehmen wir den von Daniels und Johnston[1]) für den monomolekularen N_2O_5-Zerfall angegebenen Wert. Dieser Wert ist der höchste, den k_1 in unserem Falle annehmen kann (siehe die eingangs erwähnten Gründe). k_3 lässt sich mit nicht allzu grosser Unsicherheit berechnen. k_3 ist ja die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, die wir messen. Wenn wir die NO_3-Konzentration abschätzen können, dann können wir hieraus auch ohne weiteres die Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungswärme für Reaktion 3 angeben. Aus den optischen Versuchen von Warburg und Leithäuser[2]) zur Bestimmung der NO_3-Konzentration ihres Ozon-Stickpentoxydgemisches folgt, dass unter

---

[1]) Daniels und Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1, 53. 1921. [2]) Warburg und Leithäuser, Ann. Phys. **23**, 209. 1907.

ihren Bedingungen die NO_3-Konzentration klein, etwa 1% oder weniger des vorhandenen N_2O_5 ist.

Die Gleichung für bimolekulare Reaktionen lässt sich folgendermassen darstellen:

$$\frac{dc}{dt} = Z \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wobei Z die Stosszahl ist, die, wenn man die Konzentration c_1, c_2 in Mol/Liter und die Zeit in Sekunden misst, den Wert 10^{11} hat. Q bedeutet die aus dem Temperaturkoeffizienten zu berechnende Aktivierungswärme. Bei 20° C beträgt für 20 mm N_2O_5 und 100 mm O_3 die Geschwindigkeit unsererer Reaktion ungefähr 1 mm/Min.

Wir wollen ein Beispiel mit diesen Zahlenangaben durchrechnen.

Für $[NO_3] = 10^{-2} \cdot [N_2O_5]$ erhält man dann:

$$\frac{dp}{dt} = 1 = 60 \cdot 10^{11} \left(\frac{2}{10}\right)^2 \frac{1}{22{\cdot}4 \cdot 760} \cdot 10^{-\frac{Q_3}{4{\cdot}571 \cdot 293}},$$

hieraus folgt für $k_3 = 25$ und für $Q_3 \sim 9500$ cal.

Wir halten einen kleineren Wert der NO_3-Konzentration für wahrscheinlicher. Die Reaktion setzt nämlich innerhalb der Messgenauigkeit sofort mit der richtigen Geschwindigkeit ein, während sich im andern Falle ein Ansteigen der Geschwindigkeit zeigen musste, bis die Gleichgewichtskonzentration an NO_3 erreicht ist.

Für $NO_3 = 10^{-3} \cdot N_2O_5$ sind die entsprechenden Werte:

$$k_3 = 2{\cdot}5 \cdot 10^3 \text{ und } Q_3 \sim 6900 \text{ cal.}$$

Da nunmehr k, k_1, k_3 bekannt sind, lässt sich hieraus das Verhältnis von k_2 und k_4 berechnen. Es ist:

$$\frac{k_2}{k_4} = \frac{k_3}{k_1} \cdot \left(\frac{k}{k_3}\right)^{3/2}.$$

Bei 20° C ist: $k = 5{\cdot}57 \cdot 10^{-3}$, $k_1 = 1{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$, für $k_3 = 25$ ist: $\frac{k_2}{k_4} = 7{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$; für $k_3 = 2{\cdot}5 \cdot 10^3$ ist: $\frac{k_2}{k_4} = 7{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$.

Die Bedingung für die Vereinfachung der Gleichung war:

$$\left(\frac{k_2 k_1}{2 k_4 k_3} [N_2O_5][O_3]\right)^2 \gg \left(\frac{k_1}{3 k_3} [N_2O_5]\right)^3$$

oder, was dasselbe ist:

$$\left(\frac{k_2}{3 k_4} [O_3]\right)^2 \gg \frac{k_1}{27 k_3} \cdot [N_2O_5].$$

Setzen wir die Zahlenwerte ein, so erhält man für

$$k_3 = 25{:}\ 1{\cdot}35 \cdot 10^{-3} \cdot [O_3]^2 \gg 1{\cdot}92 \cdot 10^{-6} [N_2O_5].$$

Für $k_3 = 2{\cdot}5 \cdot 10^3$: $1{\cdot}35 \cdot 10^{-5}[O_3]^2 \gg 1{\cdot}92 \cdot 10^{-7} \cdot [N_2O_5]$.

Die Bedingung ist also immer erfüllt, solange nicht

$$[O_3]^2 \ll [N_2O_5].$$

Wenn dies der Fall ist, so muss sich die Ordnung der Reaktion ändern, die Abhängigkeit vom N_2O_5 muss stärker werden. Experimentell lässt sich dies nicht nachprüfen, da das Ozon dann sehr schnell zur Oxydation der durch den monomolekularen Stickpentoxydzerfall gebildeten Stickoxyde verbraucht wird. Der Eigenzerfall des N_2O_5 überwiegt dann die übrigen Reaktionen.

Die Kettenlänge unserer Reaktion, d. h. die Zahl, die angibt, wievielmal häufiger Reaktion (3) als Reaktion (1) und Reaktion (4) ist, erhält man durch Vergleich von k_1 mit k.

So ist: $$L = \frac{k \cdot ([N_2O_5] \cdot [O_3])^{2/3}}{k_1 \cdot [N_2O_5]}.$$

Es ist für $T = 20^\circ$ $N_2O_5 = 10$ mm $O_3 = 100$ mm $L = 47{\cdot}4$
$T = 20^\circ$ $N_2O_5 = 1$ mm $O_3 = 100$ mm $L = 100$
$T = 20^\circ$ $N_2O_5 = {}^1/_{10}$ mm $O_3 = 100$ mm $L = 220$.

Für eine zerfallene N_2O_5-Molekel zerfallen in den einzelnen Fällen 95, 200, 440 O_3-Molekeln.

Es ist nun noch von Interesse, die NO_2-Konzentration abzuschätzen. Sie muss sehr klein sein; denn es ist uns ja nie gelungen, auf einer der photographischen Aufnahmen das NO_2-Spektrum festzustellen.

Aus unserem Reaktionschema folgt für die NO_2-Konzentration (siehe Gleichung V)

$$[NO_2] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_4[NO_3]}.$$

Man muss also, um die NO_2-Konzentration berechnen zu können, den Absolutwert von k_4 kennen. k_4 kann nun mit Hilfe von k_2 aus dem bekannten Verhältnis $\frac{k_2}{k_4}$ errechnet werden, denn über Reaktion 2 können wir einige Angaben machen. Wir wissen, dass Ozon mit NO_2 bei allen Temperaturen, wo man die beiden Gase gemischt hat, sehr schnell reagiert. Das bedeutet, dass die Reaktion nur eine kleine Aktivierungswärme benötigt. Wir wollen die Rechnung für $Q_2 = 5000$ und $Q_2 = 10000$ cal durchführen.

1. $Q_2 = 5000$ cal: Für k_2 erhält man dann, wenn man die Konzentration in Millimeter Hg bei Null Grad und die Zeit in Minuten misst, den folgenden Wert:

$k_2 = 6\cdot6 \cdot 10^4$; für $\frac{k_2}{k_4} = 7\cdot25 \cdot 10^{-2} (k_3 = 25)$ ergibt sich für

$k_4 = 9\cdot1 \cdot 10^7$; für $\frac{k_2}{k_4} = 7\cdot25 \cdot 10^{-3} (k_3 = 2\cdot5 \cdot 10^3)$ ergibt sich für

$k_4 = 9\cdot1 \cdot 10^8$.

k_4 ist in diesem Fall (wo die Zeit in Minuten und die Konzentration in Millimeter Hg bei Null Grad angegeben sind) die reine Stosszahl, d. h. Reaktion (4) benötigt keine Aktivierungswärme $\left(e^{-\frac{Q}{RT}} \sim 1\right)$.

Für die NO_2-Konzentration erhält man den folgenden Wert: Es sei:

$[N_2O_5] = 10$ mm Hg, $[O_3] = 100$ mm Hg, $[NO_3] = {}^1/_{100}$ mm Hg,
$Q_2 = 5000$ cal.

$$[NO_2] = \frac{1\cdot23 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{9\cdot1 \cdot 10^8 \cdot 10^{-2}} = 1\cdot36 \cdot 10^{-9} \text{ mm } Hg.$$

2. $Q_2 = 10000$ cal. Dann wird $k_2 = 1\cdot23 \cdot 10$ und
$k_4 = 1\cdot7 \cdot 10^4$ $(k_3 = 25)$ bzw.
$k_4 = 1\cdot7 \cdot 10^5$ $(k_3 = 2\cdot5 \cdot 10^3)$,

in diesem Falle bleibt für Reaktion (4) eine Aktivierungswärme von etwa 5000 cal verfügbar. Reaktion (4) geht sehr schnell vonstatten, wie aus dem Ausbeutefaktor 1 bei der Bildung von N_2O_5 aus Stickdioxyd und Ozon folgt[1]), so dass wir diese kleine Aktivierungswärme sicher wenigstens der Grössenordnung nach als richtig ansehen können.

Es ergibt sich dann für $[NO_2] = 7\cdot2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

Wir erhalten also unter den angegebenen Bedingungen für die NO_2-Konzentration in beiden Fällen sehr kleine Werte: Fall 1: $NO_2 = 10^{-9}$ mm Hg; Fall 2: $NO_2 \sim 10^{-5}$ mm Hg. Wir halten Fall 2 für den wahrscheinlicheren. Aber auch bei ihm ist die NO_2-Konzentration noch so gering, dass es durchaus plausibel ist, dass wir das NO_2 spektroskopisch nicht haben nachweisen können.

Wir glauben somit gezeigt zu haben, dass das angegebene Reaktionsschema die experimentellen Ergebnisse gut zu erklären vermag. Der Ozonzerfall in Gegenwart von N_2O_5 kann somit zu den wenigen homogenen Kettenreaktionen gezählt werden, deren Mechanismus und Reaktionsverlauf auch quantitativ aufgeklärt ist.

Erwähnen möchten wir noch, dass man aus dem Schema die gleiche Geschwindigkeitsgleichung ableiten kann, wenn man über den N_2O_5-Zerfall spezielle Annahmen macht, z. B.

---

[1]) Siehe Schumacher, Sprenger, N_2O_5 II, loc. cit.

1. $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ oder

2. $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$.

Wenn auch die letzte Reaktion in Verbindung mit dem obigen Schema zur Ableitung der experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgleichung ohne jede Vernachlässigung führt, so halten wir sie für den reinen N_2O_5-Zerfall für nicht wahrscheinlich[1]). In diesem Fall eine spezielle Annahme zu machen, möchten wir uns versagen, da Einzelheiten über den Mechanismus des N_2O_5-Zerfalles noch sehr spärlich sind[2]). Weiterhin folgt aus unseren Untersuchungen, dass dem im Gemisch von Stickpentoxyd und Ozon gebildeten, durch sein charakteristisches Absorbtionsspektrum sich anzeigenden Stickoxyd, das zuerst von Chappuis und Hautefeuille[3]) aufgefunden wurde, die Formel NO_3 zukommt. Interessant ist noch die Tatsache, dass auch das Schema einen monomolekularen N_2O_5-Zerfall fordert.

Bemerkungen zu den Versuchen von Tolman und White[4]).

In der ersten Arbeit über die Reaktion zwischen Stickpentoxyd und Ozon (loc. cit.) haben wir versucht, die Experimente von Tolman und White zu erklären. Tolman und White haben die Zeit bestimmt, nach der in Gemischen von N_2O_5 und O_3 der Verbrauch des Ozons sich durch Braunfärbung infolge beginnender NO_2-Bildung anzeigte. Unsere damals angegebene Formel konnte nur der Grössenordnung nach die von den genannten Verfassern beobachteten Zeiten wiedergeben. Wir wollen die Rechnung jetzt mit der hier angegebenen exakteren Gleichung durchführen. Es ist

$$\frac{-dO_3}{dt} = k_1[N_2O_5] + 2k([N_2O_5][O_3])^{2/3}.$$

Um die Zeit zu bestimmen, nach deren Ablauf die Ozonkonzentration Null ist, müssen wir integrieren. Sie ist

$$t = \frac{3}{2k[N_2O_5]^{2/3}}\left[[O_3]^{1/3} - \sqrt{\frac{k_1[N_2O_5]^{1/3}}{2k}}\ \mathrm{arc\,tg}\sqrt{\frac{2k}{k_1[N_2O_5]^{1/3}}}[O_3]^{1/3}\right].$$

Die folgende Tabelle ist der Arbeit von Tolman und White entnommen.

---

[1]) Siehe Schumacher, Sprenger, N_2O_5-Zerfall II, loc. cit. [2]) Siehe Daniels und Busse, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 113. 1927; Sprenger, Z. physikal. Chem. **136**, 49. 1928. [3]) Chappuis und Hautefeuille, C. r. **92**, 80. 1881; **94**. 1112, 1306. 1882. [4]) Tolman und White, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1240. 1925.

Table 3. Retardation by Ozone.

Temp.	pN_2O_5	pO_3 White-Tolman	t (calc.)	t (obs.)	t (ber.) Verfasser
20	8·2	20·2	2370	105	138
20	1·33	19·3	14100	399	488
20	17·5	9·6	532	14	57·1
20	2·52	15·9	6130	300	286
20	3·56	24·2	6610	235	268
20	4·70	22·5	4650	186	212
20	21·0	16·4	754	60	64·0
20	1·04	36·6	34200	510	744
20	9·85	24·8	2440	125	132
20	4·27	23·6	5360	210	233
20	5·89	23·9	3940	183	187
25	17·8	18·6	502	50	43·2
25	2·48	32·4	6000	215	214
35	2·95	19·2	794	75	52·9

Hierbei bedeutet: Temp. die Temperatur in Celsiusgraden, pN_2O_5 und pO_3 den Anfangsdruck der betreffenden Gase in Millimeter Hg, t (obs.) die Zeit vom Beginn der Reaktion bis zum Auftreten der ersten NO_2-Dämpfe. t (calc.) ist die nach folgender Gleichung berechnete Zeit $t = \frac{pO_3}{k_1 pN_2O_5}$ Min.

Die letzte Säule gibt die nach obiger Gleichung berechneten Zeiten. Die berechneten Werte stimmen so gut wie unsere und Tolman und Whites Versuchsgenauigkeit es irgend gestatten, mit den beobachteten Werten überein.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen N_2O_5 und Ozon ist bei 20° C und 36° C genau untersucht worden, indem die N_2O_5-Konzentration im Verhältnis 1 : 120, die von Ozon im Verhältnis 1 : 200 variiert wurde. Es zeigte sich hierbei, dass sich der Verlauf der Reaktion durch die Gleichung

$$-\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{dp}{dt} = \frac{k_1}{2}[N_2O_5] + k[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3}$$

oder, da der erste Teil zu vernachlässigen ist, durch die Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = k[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3}$$

wiedergeben lässt.

2. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt 2·97 pro 10° zwischen 20 bis 40° C.

3. Die angegebene Geschwindigkeitsgleichung wird durch folgenden Reaktionsmechanismus begründet:

1. $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + {}^1/_2\,O_2$ (Konstante k_1),
2. $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ (Konstante k_2),
3. $NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$ (Konstante k_3),
4. $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ (Konstante k_4).

4. Es werden die Konstanten der einzelnen Reaktionen abgeschätzt oder exakt berechnet. Es zeigt sich, dass alle experimentellen Befunde hinsichtlich der Reaktion zwischen N_2O_5 und Ozon und der Bildung von N_2O_5 aus NO_2 und Ozon, desgleichen die optischen Untersuchungen von Warburg und Leithäuser und der Verfasser hiermit in Übereinstimmung sind.

5. Versuche von Tolman und White, die sich mit dem Zerfall von N_2O_5 bei Gegenwart von Ozon befassen, werden mit Hilfe der angegebenen Gleichungen berechnet und erklärt.

6. Aus den Untersuchungen folgt, dass dem aus N_2O_5 und O_3 gebildeten Stickoxyd die Formel NO_3 zukommt.

Wir haben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken, die uns bei diesen Untersuchungen unterstützt hat. Herrn Prof. Bodenstein danken wir für die Überlassung der Institutsmittel.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Januar 1929.

Topochemie der Quecksilberkatalyse des Hydroperoxyds und p_H-Wert bei Pulsation.

Von

G. Bredig und **Ad. Stark.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Technische Hochschule Karlsruhe i. B.)

(Eingegangen am 1. 2. 29.)

Inhalt.

Es wird darauf hingewiesen, dass nach v. Antropoff der Zerfall des H_2O_2 an Hg-Oberflächen ein besonders schönes Beispiel einer Phasengrenzlinienkatalyse ist. Die äusserst engen Grenzen der p_H-Werte, bei welchen diese Erscheinung zur pulsierenden Katalyse wird, werden bestimmt.

Durch die beachtenswerte, kürzlich erschienene theoretische Abhandlung von G. M. Schwab und E. Pietsch[1]), „Zur Topochemie der Kontaktkatalyse" gewinnt eine vor mehr als 20 Jahren im Laboratorium des einen von uns (Bredig) ausgeführte, umfassende Untersuchung von A. v. Antropoff[2]) über „Die pulsierende Quecksilber-Wasserstoffsuperoxydkatalyse" vermutlich neues Interesse. In dieser Arbeit ist nämlich ein besonders typischer Fall von Katalyse an „Phasengrenzlinien" bereits sorgfältig und ausführlich untersucht und beschrieben. v. Antropoff[3]) stellte damals schon fest, dass Wasserstoffsuperoxydkatalyse an der Quecksilberoberfläche, wenigstens unter den vorliegenden Bedingungen, nur dann erfolgt, wenn diese zum Teil blank und zum Teil mit einer Haut bedeckt ist, und dass für diese Kontaktkatalyse das folgende „Hauptgesetz" gilt: „Die Geschwindigkeit der gesamten O_2-Entwicklung der Hg-Fläche ist proportional der Längenausdehnung der

[1]) G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 385. 1928.

[2]) A. v. Antropoff, Z. physikal. Chem. **62**, 513 bis 588. 1908. J. pr. Chem. **77**, 273. 1908. G. Bredig und J. Weinmayr, Z. physikal. Chem. **42**, 601. 1903. G. Bredig und E. Wilke, Biochem. Ztschr. **6**, 323. 1907. **11**, 67. 1908. G. Bredig und W. Kerb, Vrhdlg. Naturhist. med. Ver. Heidelberg N.F. **10**, 23. 1909. G. Bredig, Z. Elektrochem. **12**, 581. 1906. Literatur vgl. auch E. S. Hedges und J. E. Myers, The Problem of physicochemical Periodicity. London 1920. [3]) v. Antropoff, loc. cit., S. 567.

Grenzlinien der Haut." Der damals von BR. und seinen Mitarbeitern untersuchte Fall der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds an Quecksilberoberflächen ist demnach wohl ein besonders schönes Beispiel der von SCHWAB und PIETSCH neuerdings theoretisch aufgestellten Grenzlinienkatalyse, allerdings nicht bei gasförmigem, sondern bei gelöstem Substrat. Vielleicht wird mancher Leser den Wunsch haben, den Versuch selbst kennen zu lernen. In der pulsierenden Form eignet er sich auch sehr gut als Vorlesungsversuch.

Schon in den früheren Mitteilungen über die periodisch pulsierende katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds durch Quecksilber war angegeben worden, dass die schöne Erscheinung der Pulsation nur bei vorsichtiger Einstellung der Wasserstoffionenkonzentration im Gebiet des „neutralen" Punktes zu erreichen ist. Es war daher empfohlen worden, zu der reinen wässerigen Peroxydlösung tropfenweise 1 norm. Natriumacetatlösung zuzusetzen. Voraussetzung war natürlich ein stets innerhalb enger Grenzen gleichbleibendes p_H der angewandten Hydroperoxydlösung. Da dem einen von uns, wenn auch nur sehr vereinzelt, im Laufe der Jahre Fälle bekannt wurden, wo diese Vorbedingung offenbar nicht erfüllt war, so stellte sich die Notwendigkeit heraus, die Wasserstoffionenkonzentration bzw. p_H derjenigen Hydroperoxydlösung, bei welcher an Quecksilberoberflächen Pulsation der Katalyse eintritt, genauer zu bestimmen. Diese Festlegung erweist sich um so nötiger, als zu den Pulsationsversuchen Hydroperoxydpräparate verschiedener Art und Herkunft in Frage kommen. Natürlich muss ein möglichst reines Hydroperoxyd von vornherein verlangt werden. Obwohl seinerzeit unter anderen ein solches eigener Darstellung benutzt wurde, hatte sich damals schon das „Perhydrol Merck" als sehr geeignet in 10%iger Lösung erwiesen. In vielen Fällen erhält man aber heutzutage im Handel das Präparat „Perhydrol Merck, Spezialsorte für die Tropen". Dieses ist für die pulsierende Katalyse direkt sehr wenig geeignet, da es nach D.R.P. 216263 Barbitursäure als Schutzstoff enthält. Das Quecksilber überzieht sich daher im Versuch bald mit einer dunkelbraunen, rasch dicker werdenden Haut, und es ergeben sich nur im Anfang kaum merkliche Andeutungen von katalytischen Pulsationen. Man kann allerdings durch Destillation des Tropenpräparats im Vakuum auf dem Wasserbad auch ein brauchbares Hydroperoxyd erhalten, aber einfacher ist natürlich die Verwendung des Perhydrols „Wasserstoffsuperoxyd Merck, absolut säurefrei, chemisch rein", das in Ceresin-

flaschen in den Handel kommt. Um jedoch von jeder zufälligen Wahl des Präparats frei zu kommen, haben wir neuerdings mit dem Doppelkeilcolorimeter von BJERRUM[1]) und O. ARRHENIUS die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt, welche in den Ausgangspräparaten und der Regulierungsflüssigkeit vorhanden ist, und vor allem diejenige Wasserstoffionenkonzentration, welche man herstellen muss, um die Erscheinung der pulsierenden Katalyse über Quecksilber längere Zeit, z. B. bei Vorlesungsversuchen, zu erhalten.

Die Skala unseres Apparats wurde mit dem Phosphatpuffergemisch von SÖRENSEN geeicht. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt:

a) Für das „Tropenpräparat Merck" erhielten wir zunächst folgende Werte:
Für 30%iges Präparat I: $p_H = 2{\cdot}67$ (aus drei Versuchen, Indicator: Thymolblau).
Für 30%iges Präparat II: $p_H = 3{\cdot}1$ (aus drei Versuchen, Indicator: Bromphenolblau).
b) Für das 30%ige Mercksche „Perhydrol säurefrei" erhielten wir ebenso:
Für Präparat III: $p_H = 4{\cdot}43$ (aus drei Versuchen, Indicator: Bromphenolblau).
Für Präparat IV: $p_H = 4{\cdot}38$ (aus drei Versuchen, Indicator: Bromphenolblau).

Nach der von R. A. JOYNER[2]) bestimmten Affinitätskonstante des Hydroperoxyds müsste man einen Wert $p_H = 5{\cdot}3$ erwarten. Das Tropenpräparat ist also ein wenig saurer, wohl wegen des Schutzstoffes, während das „Perhydrol säurefrei" sich als genügend rein erweist.

c) Wir haben sodann katalytische Pulsationsversuche angestellt, indem wir aus den 30%igen Hydroperoxydpräparaten 10%ige Lösung herstellten und durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz ($^1/_{40}$ cm³ pro Tropfen) von 1%iger Natronlauge, deren Überschuss im Notfalle mit 1%iger Essigsäure (1 Tropfen = $^1/_{30}$ cm³) ebenfalls korrigiert werden konnte, die Pulsationen hervorriefen. Diese dauerten dann oft $^1/_2$ bis 2 Stunden und länger bei entsprechender Nachregulierung des p_H-Wertes durch Tropfen 1%iger Essigsäure. Bei eintretender Selbsterwärmung ist Kühlen vorteilhaft. Von diesen Lösungen des in Gang befindlichen pulsierenden Versuches wurden Proben abpipettiert und darin p_H colorimetrisch im Apparat nach BJERRUM-ARRHENIUS mit Bromthymolblau bestimmt. Wir erhielten so mit zwei verschiedenen Originalflaschen „Perhydrol

[1]) N. BJERRUM, Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. S. 31. Stuttgart 1914. [2]) R. A. JOYNER, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 77, 103. 1912.

säurefrei" in 7 Versuchen und 20 Messungen das Ergebnis $p_H = 7{\cdot}00$ für gut pulsierende Versuche.

Ebensolche Versuche ergaben mit einem aus Merckschem Tropenpräparat durch Destillation hergestellten Hydroperoxyd ebenfalls $p_H = 7{\cdot}01$ für gut pulsierende Versuche.

Es gelang übrigens, wenn auch nur kurze Zeit, bereits sehr rasche Pulsationen zu erhalten bei $p_H = 6{\cdot}65$ und ebenso bei $p_H = 7{\cdot}05$. Diese Werte dürften aber weder unterschritten noch überschritten werden.

Wie man sieht, ist das für Pulsationen brauchbare p_H-Gebiet sehr eng begrenzt. Genügend lange Perioden und daher deutlichste Pulsationen treten bei $p_H = 7{\cdot}00$ auf.

Um also gute katalytische Pulsationen im Reagensglas zu Demonstrations- oder Messungszwecken zu erhalten, muss man den p_H-Wert 7·00 in der 10%igen Hydroperoxydlösung ziemlich genau herstellen. Es ist demnach verständlich, dass man diesen Wert durch vorsichtige Zusätze von OH'- oder $H^{\cdot}$-Ionen einregulieren muss, da die meisten Hydroperoxydpräparate ihn nicht von vornherein besitzen werden, sondern saurer sind. Schon früher wurde Natriumacetat dazu vorgeschlagen. Es hat sich aber in unseren neuen Versuchen gezeigt, dass ein Gemisch von 10 Volum 1 norm. Natriumacetat mit 1 Volum $^1/_{100}$ norm. Essigsäure beim Regulieren sicherer wirkt. Dieses Gemisch ergab colorimetrisch (mit Bromthymolblau als Indicator) in drei Versuchen $p_H = 7{\cdot}53$, elektrometrisch $p_H = 7{\cdot}52$ (berechnet 7·7 ohne Salzwirkung). Man kann also mit diesem Zusatz das p_H der Hydroperoxydlösungen bis zu dem für die Pulsationen brauchbaren Wert 7·00 erhöhen.

In der Tat gelingt es leicht, mit diesem Essigsäure-Natriumacetatgemisch Pulsationen über reinen Quecksilberoberflächen zu erhalten, wenn man davon 0·8 bis 1·0 cm³ zu 10 cm³ der 10%igen Perhydrollösung („säurefrei Merck") zusetzt. Ein grösserer Zusatz verstärkt die Katalyse zu sehr, bei kleinerem Zusatz bleibt die Flüssigkeit zu sauer, und es scheidet sich ein störender brauner Niederschlag aus. [Es hätte nahe gelegen, an Stelle des Essigsäureacetatgemisches eine Phosphatpufferlösung vom gleichen p_H zu verwenden. Die Phosphatlösung aber erwies sich hier wegen der Bildung einer weissen Haut (Quecksilberphosphat) als unbrauchbar.] Auch in allen mit obigem Essigsäure-Natriumacetatgemisch regulierten Hydroperoxydlösungen, welche schöne Pulsationen geben, fanden wir in der Tat mit zwei Perhydrolpräparaten in 8 Kontrollversuchen wieder

den Wert $p_H = 6{\cdot}99$, also in bester Übereinstimmung mit dem oben ermittelten Sollwert.

Um die Pulsationen bei der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds durch Quecksilber zu demonstrieren, empfiehlt es sich demnach, in einem fettfreien, trockenen, gewöhnlichem Reagensglas eine ungefähr 1 cm hohe Schicht reinen Quecksilbers mit etwa 10 cm³ 10%iger Hydroperoxydlösung (durch Verdünnen von „Mercks Perhydrol säurefrei" hergestellt) zu überschichten und aus einer feingeteilten Pipette 0·8 bis 1 cm³ der obigen Regulierflüssigkeit (erhalten aus 10 Volum 1 norm. Natriumacetat und 1 Volum $^1/_{100}$ norm. Essigsäure) zuzufügen.

Das elektrische Dipolmoment des Pentaerythrits nach der Molekularstrahlmethode.

Von

J. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 2. 29.)

Durch Ablenkung eines Molekularstrahls im inhomogenen elektrischen Feld wurde gezeigt, dass das Molekül des Pentaerythrit ein elektrisches Dipolmoment hat.

Nach Mark und Weissenberg[1]) sollen Methanderivate von der Konstitutionsformel Ca_4 nicht nur in der von der klassischen Stereochemie geforderten Konfiguration des regulären Tetraeders, sondern auch in anderen Konfigurationen auftreten können. Als Beispiel für solche Strukturen wird besonders der Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ herangezogen, der nach Mark und Weissenberg auf Grund kristallographischer und röntgenographischer Untersuchungen in die Kristallklasse C_4 gehört, und dem dementsprechend die Symmetrie einer vierseitigen Pyramide zukommt. Die Richtigkeit dieser Einordnung wird von anderen Forschern[2]), nach denen die Kristallklasse S_4 (sphenoidische Tetartoedrie) und damit tetraedischer Molekülbau vorliegt, bestritten. Da nach Weissenberg[3]) die Kristallklasse C_4 Moleküle mit Dipolmoment, die Klasse S_4 dagegen dipolfreie Moleküle verlangt, so kann die Untersuchung des Dipolmoments zur Entscheidung zwischen diesen Anschauungen dienen. Bisher vorgenommene Untersuchungen an Tetrasubstituenten des Pentaerythrits[4]) haben ergeben, dass einige von ihnen dipolfrei sind, während andere ein Moment besitzen. Der Pentaerythrit selbst konnte nach den üblichen Methoden nicht untersucht werden, da er in dipolfreien Lösungsmitteln nicht genügend löslich ist. Auf Veranlassung von Herrn L. Ebert wurde daher eine Untersuchung des Moments durch Ablenkung eines Molekularstrahls im inhomogenen elektrischen Feld mit Hilfe der kürzlich

[1]) Mark und Weissenberg, siehe z. B. Z. Physik **17**, 301. 1923. Z. Kristallogr. **65**, 499. 1927. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1526. 1926. [2]) Z. B.: Hettich, Schleede und Schneider, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **168**, 313. 1927. **172**, 121. 1928. Seifert, Berl. Ber. **52**, 87. 1927. [3]) Weissenberg, Naturwiss. **15**, 662. 1927. [4]) Ebert, Eisenschitz und v. Hartel, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 94. 1928.

beschriebenen Apparatur[1]) vorgenommen. Das Ergebnis ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Der mit Feld erhaltene Strich (rechts, links ist ein Strich ohne Feld sichtbar) zeigt deutlich angezogene und abgestossene Moleküle, woraus mit Sicherheit auf das Vorhandensein eines nicht unbeträchtlichen Dipolmoments beim freien Einzelmolekül geschlossen werden kann. Aus Vergleichsversuchen mit Benzophenon kann die

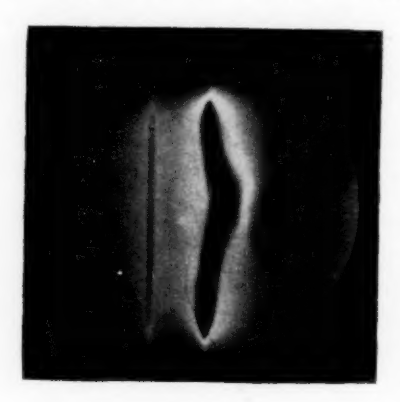


Fig. 1.

Grösse des Moments zu etwa $2 \cdot 10^{-18}$ CGS geschätzt werden. Es wäre noch zu untersuchen, ob aus dem Dipolmoment des Moleküls im Dampfzustand notwendig pyramidaler Aufbau (Dipolmoment) des Moleküls im Kristall folgt, d. h. ob die Symmetrie des Moleküls im freien Zustand dieselbe sein muss wie im Kristall. Die Frage, ob auch die Symmetrie eines verzerrten Tetraeders mit einem Dipolmoment verträglich wäre, soll hier nicht diskutiert werden.

1) Estermann, Z. physikal. Chem. (B) 1, 161. 1928.

Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reaktionen. Multipletthypothese. Modell der Dehydrierungskatalyse.

Von

A. A. Balandin.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 11. 28.)

Es wird eine Theorie der heterogenen Katalyse entwickelt, nach der es zum Zustandekommen einer Zersetzung nötig ist, dass das zu katalysierende Molekül gleichzeitig an mehreren Atomen von mehreren Punkten der Katalysatorfläche angezogen wird; zur Entstehung einer neuen chemischen Bindung zwischen zwei Atomen ist es erforderlich, dass beide vorher von einem und demselben Katalysatoratom angezogen werden. Dadurch ergeben sich Beziehungen zwischen Molekelbau des Substrats und Kristallstruktur des Katalysators, die mit Erfolg besonders an der Dehydrierungskatalyse geprüft werden.

1. Der gegenwärtige Stand der Lehre über die heterogene Katalyse erfordert, aus dem umfangreichen Versuchsmaterial einige Grundprinzipien festzustellen, welche alsdann zur Erforschung einzelner Reaktionen Anwendung finden können. Der Erfolg der Auswahl eines solchen leitenden Prinzips hängt davon ab, mit welcher Folgerichtigkeit die zahlreichen getrennten Tatsachen mittels konsequenter Durchführung desselben vereinigt werden können.

Mit dieser Arbeit mache ich den Versuch einer solchen Auswahl; die vorgeschlagene Hypothese erlaube ich mir, Multipletthypothese zu nennen. Dieselbe hat nicht den Zweck, das Wesen der Katalyse eingehend zu erklären, sondern stellt gewisse Bedingungen fest, denen der Verlauf der Reaktionen genügen muss. Und zwar betrifft sie solche Reaktionen, welche, obwohl thermodynamisch möglich, in Abwesenheit eines heterogenen Katalysators nicht zum Ablauf kommen.

2. Nach unseren heutigen Vorstellungen sind katalysierende Oberflächen nicht homogen, sondern es befinden sich auf ihnen einzelne aktive Punkte, an denen die Reaktion sich abspielt. Beweise dafür hat Taylor[1]) erbracht. Die wesentlichsten sind: 1. Die Ungleichheit der totalen Oberfläche, wie man sie aus Adsorptionsmessungen ermittelt, und der, welche für die Reaktion massgebend ist. 2. Die schwache Verminderung der Adsorption durch Vergiftung bei gleichzeitiger fast

[1]) H. S. Taylor, J. physic. Chem. **30**, 145. 1926.

vollständiger Vernichtung der katalytischen Wirkung. 3. Die Möglichkeit der teilweisen Vergiftung eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion, während er für eine andere aktiv bleibt.

3. Seit 10 Jahren haben verschiedene Forscher [Langmuir, Adkins[1]), Burk[2]) u. a.] die Ansicht vertreten, dass bei einer heterogenen Katalyse die gegenseitige Entfernung von Katalysatoratomen auf der Oberfläche des Katalysators von grosser Wichtigkeit sei. Leider haben diese Autoren ihre Idee nicht durch konkrete Beispiele erhärtet. Wegen einer gewissen aprioristischen Beweiskraft nannte man sie „Raumtheorie" (spacing theory) der Katalyse. Es scheint von Interesse, die Grundidee dieser Theorie zu entwickeln und konkret durchzuführen[3]).

4. Dass in vielen Fällen die Adsorption auf einer Anziehung bestimmter Teile der Molekeln durch die Oberfläche beruht, dient als Grundlage der weiteren Darlegungen. Diese Vorstellung wird oft benutzt, z. B. bei der Adsorption von Kohlenoxyd an einer Wolframoberfläche, so dass die Wolfram- die Kohlenstoffatome anziehen (Langmuir). Die Molekel des adsorbierten Stoffs erleidet dabei nur eine geringe Deformation [nach Predwoditelew[4]) wird durch einfache Adsorption auf Kohle das elektrische Moment des Sauerstoffs nur um 1% bis 2% geändert] und die Molekel kann infolge von Energieschwankungen ohne jegliche Veränderung wieder verdampfen oder auf einen anderen aktiven Punkt überspringen, wodurch das Wandern[5]) adsorbierter Molekeln auf der Oberfläche bedingt ist.

Verschiedene aktive Zentren können verschiedene Teile adsorbierter Molekeln anziehen. Liegen diese Zentren weit genug auseinander, so können verschiedene Arten von Adsorption unabhängig voneinander gleichzeitig stattfinden.

5. Anders ist es, wenn verschiedene aktive Punkte benachbart sind. Dann kann es vorkommen, dass verschiedene Teile ein und derselben adsorbierten Molekel nach verschiedenen aktiven Punkten ge-

---

1) H. Adkins und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 806. 1923. **46**, 130, 2291. 1924. **47**, 807. 1925. 2) Burk, J. physic. Chem. **30**, 1134. 1926. 3) In einer früheren Abhandlung von Zelinsky und mir (Z. physikal. Chem. **126**, 267. 1927) wurde ein analoger Versuch für den Fall der Dehydrierungskatalyse gemacht; die in dieser Mitteilung aufgestellte Hypothese umfasst mehr Tatsachen als die frühere. 4) Predwoditelew und Joffe, Z. Physik **38**, 280. 1926. 5) Volmer und Adhikari, Z. Physik **35**, 170ff. 1927. C. V. Cassel, Naturwiss. **14**, 103. 1926.

zogen werden und gegebenenfalls die Molekel zerreisst, z. B. in zwei Teile. Das ist die Vorstellung von BURK. Die entstandenen Bruchstücke haften zunächst noch an den aktiven Punkten und können erst nach Zufuhr von Wärme abgelöst werden. Ist die Temperatur zu niedrig, oder die Haftung zu fest, so dass die Ablösung nicht hinreichend schnell erfolgen kann, dann tritt Selbstvergiftung ein.

Wird also eine Molekel von einem aktiven Zentrum angezogen, so vollzieht sich eine Adsorption. Wird sie von mehreren aktiven Zentren adsorbiert und sind gewisse weitere Bedingungen erfüllt, so ist Zersetzungskatalyse möglich.

6. Daraus ist ersichtlich, dass adsorbierende und katalysierende Fähigkeit eines Körpers nicht durchaus parallel verlaufen müssen. Auf der Oberfläche können viele aktive Zentren gleicher Art (A) vorhanden sein, welche nur je eine Molekel anziehen (kräftige Adsorption), jedoch wenige Zentren einer anderen Art (B), welche sich in der Nähe der ersteren befinden (schwache Katalyse). Der entgegengesetzte Fall ist auch denkbar: eine hinreichende Anzahl aktiver Zentren A und B in günstigem Verhältnis und geeigneter Lage mit dem Resultat einer kräftigen Katalyse und einer schwachen Adsorption. Wenn eine Oberfläche eines bestimmten Typus vorliegt, so führt die Vergrösserung ihrer Dimensionen zu einer proportionalen Vergrösserung der Anzahl der adsorbierenden sowohl, als auch der katalysierenden Zentren, wie dies die Versuche von O. SCHMIDT[1]), SABALITSCHKA und MOSES[2]) u. a. veranschaulichen.

Zusatz eines fremden Stoffs zum Substrat kann sich in Vergiftung des Katalysators und in nur geringer Verminderung der Adsorptionsfähigkeit äussern. Wenn der fremde Stoff vorzugsweise durch aktive Zentren (A) adsorbiert wird, so ist, wenn auch das aktive Zentrum (B) unberührt bleibt, die Kombination der Zentren (AB) verletzt und eine Katalyse nicht mehr ausführbar. Hier ist eine grosse Anzahl quantitativer Abstufungen denkbar. Tatsächlich ist ja allgemein anerkannt, dass die Katalyse erheblich empfindlicher gegen Vergiftung ist, als die Adsorption.

Deshalb sind die in der letzten Zeit manchmal angestellten Vergleiche zwischen adsorbierender und katalytischer Fähigkeit, oder zwischen der Totaladsorptionswärme und der Aktivierungsenergie, im

[1]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Chem. **118**, 224. 1925. [2]) SABALITSCHKA und MOSES, Berl. Ber. **60**, 786. 1927.

wesentlichen nicht richtig, da es sich in beiden Fällen um verschiedene aktive Zentren der Oberfläche handelt. Richtiger wäre es, genau zu untersuchen, welchen Einfluss die Anwesenheit verschiedener fremder Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Benutzt man zur Darstellung der Geschwindigkeit eine Gleichung von der Form[1])

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot \frac{\alpha (C_0 - C)}{1 + \alpha (C_0 - C) + \beta C_1},$$

so kann man aus den Koeffizienten α und β auf die Adsorption an den verschiedenen aktiven Punkten schliessen, die die Katalyse bedingen.

7. Die Wirkung der Promotoren beruht dann darauf, dass selbst geringe Beimengungen von Fremdstoffen neue aktive Zentren B bilden können, die jetzt zu den auf dem Katalysator befindlichen Zentren A hinzukommen (vgl. Absatz 6).

8. Den erwähnten aktiven Zentren muss man jetzt Eigenschaften beilegen, welche der chemischen Erfahrung entsprechen. Niemals, oder fast niemals, kann die katalytische Reaktion nur in einer Zersetzung bestehen. Einige Molekeln, sogar die einfachsten (z. B. H_2), müssen unbedingt dabei synthetisiert werden. Um ein Modell einer solchen Synthese zu erhalten, mache ich folgende Annahme: Ein aktiver Punkt, der zwei verschiedene Atome (Teile einer Molekel) anzieht, kann eine neue chemische Bindung zwischen ihnen hervorrufen, indem er ihre Valenzen zueinander dirigiert [Richtung der Elektronenbewegungen[2])]. Sobald ein Methyl mit seinem Kohlenstoffatom und andererseits ein Wasserstoffatom von einem Zentrum angezogen werden, entsteht Methan; aus C_6H_5 und C_6H_5 entsteht analog Biphenyl. Das anziehende Zentrum muss sehr aktiv sein, um zu gleicher Zeit zwei Atome anzuziehen. Manchmal, obgleich selten, kann ein Zentrum sogar eine noch grössere Anzahl Reste anziehen (eine Art wechselnder Wertigkeit oder wechselnder Koordinationszahlen WERNERS).

Weiter ist anzunehmen, dass von einem aktiven Punkt auch zwei Atome derselben Molekel angezogen werden können. Zur Veranschau-

[1]) C_0 bedeutet die Anfangskonzentration des reagierenden Stoffs, C die Menge des umgesetzten, C_1 die Konzentration des vergiftenden Stoffs; α- und β Koeffizienten, die der Lebensdauer der Molekeln auf der Oberfläche proportional sind; k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (sie enthält auch die Grösse der Oberfläche); t die Zeit. (Die Formel ist auf Grund der Theorie von LANGMUIR und der Regel von REICHINSTEIN erhalten.) Vgl. HINSHELWOOD, The kinetics of chem. change in gas. systems. S. 152. Oxford 1926.

[2]) Siehe dazu KNORR, Z. anorgan. Chem. **129**, 109. 1923.

lichung mögen folgende Beispiele dienen: die Molekel des Äthylalkohols kann katalytisch in Äthylen und Wasser, oder in Aldehyd und Wasserstoff zerfallen:

I.	II.
$H_2C \cdot CH_2$	$CH_3—CH \cdot O$
┆ ┆	┆ ┆
$H \cdot O—H$	$H \cdot H$

Im ersten Falle werden von einem aktiven Punkt Wasserstoff und Hydroxylsauerstoff angezogen, von einem anderen die Kohlenstoffatome der Gruppe $—CH_2—CH_2—$. Dadurch werden zwei Bindungen zerrissen und zwei neue gebildet. Im zweiten Falle werden von einem Punkt zwei Wasserstoffatome, vom anderen die benachbarten Sauerstoff- und Kohlenstoffatome angezogen und an den bezeichneten Stellen zerfällt die Molekel[1]).

Allgemein kann man nach den hier gebrauchten Gesichtspunkten die heterogenen katalytischen Reaktionen durch folgendes Schema veranschaulichen: die reagierenden Moleküle werden derart verteilt, dass die Gruppen von Atomen, welche bei der Reaktion sich vereinigen, nebeneinander gestellt werden. Neben diese setzen wir Punkte zur Bezeichnung der aktiven anziehenden Zentren. Die zerreissenden Bindungen der ursprünglichen Molekel werden durchgestrichen. Welches auch der reelle Inhalt eines solchen Schemas sei, es bietet auf jeden Fall eine bequeme Darstellungsart.

9. Aus den erwähnten zwei Beispielen geht hervor, dass man den aktiven Zentren eine Spezifität der Anziehung zuschreiben muss. Wir nennen „Index" des aktiven Punktes den Ausdruck, der angibt, welche Atome er befähigt ist anzuziehen. Diese Atome können gleicher Art sein, jedoch chemisch sich dadurch unterscheiden, dass sie mit verschiedenen Atomen verbunden sind, welche selbst nicht vom Katalysator angezogen werden. Wir schreiben ihre Bezeichnung unter das

---

[1]) Es wird vorläufig absichtlich auf die energetische Seite der Frage nicht eingegangen. Ich glaube, dass hier die Überlegungen von Polanyi über die Adsorptionskatalyse (Z. Elektrochem. **27**, 142. 1921) ohne wesentliche Abänderungen anwendbar sind. Vgl. besonders seine Tabelle 3, loc. cit. Dann ist z. B. im Falle der Dehydrierung eines Alkohols H anstatt A und OH bzw. R_2C anstatt B einzusetzen, so dass $2AB$ eine Molekel Alkohol wird. Der Sinn der Einführung von aktiven Zentren, mit Eigenschaften des Absatz 8, ist der, dass sie eine Wahl bestimmter spezifischer „Reaktionssprünge 2, 3 und 4" von Polanyi (loc. cit., Tabelle 3) ermöglicht, da sonst die Alkoholmolekel in Gegenwart von jedem Adsorbens einen Zerfall nach allen möglichen Richtungen erleiden würde.

Zeichen der angezogenen Atome. Der untere Punkt des ersten Beispiels besitzt die Fähigkeit, Atome von Sauerstoff und Wasserstoff anzuziehen; sein Index ist $I:(H—O)$. Der obere zieht zwei Atome Kohlenstoff (mit Wasserstoff verbunden) an: $I:(C_H—C_H)$. Im zweiten Beispiel hat der untere Punkt den Index: $I:(H—H)$, der obere $I:(C—O)$. Das Zerreissen der Bindungen kann nur zwischen zwei Atomen sich vollziehen, die unmittelbar an verschiedenen aktiven Zentren sitzen. Unter dem Einfluss von aktiven Punkten scheinen sich die Bindungen zu drehen und die alten zerreissen, während neue sich bilden, jedoch zwischen denselben Atomen (siehe Schema I).

10. Aktive Punkte, einzeln genommen, können verschiedene Molekeln anziehen, ohne dieselben zu zerreissen und in dieser Richtung sind sie identisch mit Adsorptionszentren, wie sie von mehreren Forschern eingeführt werden. Nach unserer Hypothese muss man von diesen Adsorptionszentren die katalytischen Zentren (oder Reaktionszentren) unterscheiden, welche aus einer Gruppe verschiedener aktiver Punkte bestehen — Multipletts. In dem ersten Beispiel hatten wir z. B. ein Dublett $I_2:[C_H—C_H, O—H]$ (I bezeichnet den Index), in Schema II das Dublett $I_2:[C—O, H—H]$. Befinden sich im katalytischen Zentrum drei aktive Punkte, so ist es ein Triplett I_3 usw.

11. Wenn ein Katalysator eine Reaktion auf verschiedene Wege lenkt, so kann man das durch die Anwesenheit diverser Multipletts mit entsprechenden Indices oder durch spezifische Adsorption von verschiedenen Atomen der Molekel durch ein und dasselbe Multiplett erklären.

Charakter und Zahl der Multipletts hängen von den Herstellungsbedingungen der katalysierenden Oberfläche ab. Wenn ein Triplett $I_3:[A—B, C—D, E—F]$ fähig ist, eine bestimmte Reaktion zu fördern, während eine zweite Reaktion durch das Dublett $I_2:[A—B, C—D]$ katalysiert wird, so wird der Katalysator für Reaktion I vergiftet, wenn ein Fremdstoff an den Punkten $I:(E—F)$ adsorbiert wird. Man kann voraussehen, dass dann die zweite Reaktion einsetzen wird. Es wäre von Interesse, ein experimentelles Beispiel solcher Ablenkung der Reaktionsbahn durch Vergiftung aufzufinden.

12. Wodurch ist die Spezifität aktiver Zentren bedingt, und kann ein Index in einen anderen übergehen? Welche Erklärung man auch über die Natur der aktiven Zentren gebe (siehe Ende, § 33 bis 34), wir können den aktiven Atomen nicht die Fähigkeit absprechen, ausser den im Index erwähnten Atomen, auch noch andere anzuziehen,

was durch die chemische Natur der Anziehungskraft eine Erklärung findet. So kann Palladium, welches besonders gut Wasserstoff adsorbiert, zweifellos auch Sauerstoff- und Kohlenstoffatome einer Molekel anziehen. Mit Index bezeichne ich nur eine gewisse Stufenfolge. Den Indices kann man auf keinen Fall Unveränderlichkeit zuerkennen.

13. Die Dehnung der Molekeln zwischen aktiven Punkten ist ein Begriff, welcher der Theorie der Deformation entstammt. Die Spezifität der Anziehung mit nachfolgender Dissoziation des Adsorptionskomplexes ist ein Begriff aus der Zwischenproduktentheorie. SABATIER nimmt an, dass zur Verwirklichung einer katalytischen Reaktion die Spezifität der Anziehung eines Reaktionsprodukts nötig sei, z. B. bei der Alkoholdehydrierung — die Anziehung des Wasserstoffs. In Terminen der Multipletthypothese ausgedrückt, nimmt er die Anwesenheit und Spezifität nur eines Punktes des Dubletts an. Man muss aber auch den anderen Punkt des Dubletts im Auge behalten, welcher den Kohlenstoff anzieht. Diese Auffassung wird gestützt durch das Auftreten einer Nebenreaktion, der Kondensation, welche sich dann vollzieht, wenn der eine Punkt zwei Atome von zwei verschiedenen Molekeln anzieht.

14. In manchen Fällen kann eine Molekel schon zerreissen, wenn sie von dem Katalysator komplex gebunden wird, infolge von Veränderungen (Schwächungen) der Bindungskräfte innerhalb der Molekel unter dem Einfluss der Komplexbildung, wie es bei homogenen Katalysen beobachtet wird. Es ist möglich, dass es bei der heterogenen Katalyse Reaktionen desselben Typus gibt, und zu ihrer Verwirklichung wäre nur ein aktiver Punkt, kein Multiplett, nötig, da die anderen Bindungen keine Aktivierung benötigen. Das Multiplettschema gibt die obere Grenze der Anzahl von aktiven Punkten, welche zur Durchführung einer Katalyse nötig sind. Es ist eine Untersuchung jeder gegebenen Reaktion nötig, um ein bestimmtes Schema aufzustellen.

15. Beispiele der nach der Multipletthypothese dargestellten katalytischen Zerfallsreaktionen:

III.	IV.
Dehydrierung eines sekundären Alkohols.	Zerfall eines Aldehyds.
R	
$R-C\,\dot{-}\,O$	H
┆ ┆	· ┆
$H \cdot H$	$CH_3-CH_2 \div C\,.\,O$
$I_2:[C_R-O,\ H-H]$	$I_2:[C_H-O,\ C_H-H]$

V.

Bildung von Äther.

$$CH_3—CH_2 \div O—H$$
$$\cdot \quad \cdot$$
$$CH_3—CH_2—O \div H$$
$$I_2 : [C_{C,H}—O,\ O—H]$$

VI.

Dehydratation von Äther.

$$CH_2 \cdot CH_2$$
$$\div \quad \div$$
$$CH_2 \div O \cdot H$$
$$\cdot \quad \cdot$$
$$CH_2 \div H$$
$$I_4 : [2\,(C_H—C_H),\ 2\,(O—H)]$$

Zerfall des Äthylacetats.

VII.

$$CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3CO_2H \div C_2H_2$$
$$CH_3 \quad CH_2 \cdot CH_2$$
$$\div \quad \div$$
$$O=C—O \cdot H$$
$$I_2 : [C_H—C_H,\ O—H]$$

VIII.

$$CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3CH_2CH_3 \div CO_2$$
$$CH_3 \cdot CH_2—CH_2$$
$$\div \quad \div$$
$$O=C \cdot O \quad H$$
$$I_2 : [C_H—C_H,\ C_0—O]$$

IX.

$$2\,CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3COCH_3 \div C_2H_5OH \div CO_2 \div C_2H_4$$
$$CH_3 \div CH_2 \cdot CH_2 \div H$$
$$\cdot \quad \div \quad \div \quad \cdot$$
$$CH_3—C \div O \cdot C \div O—CH_2CH_3$$
$$O \qquad O$$
$$I_4 : [C_H—O_H,\ C_0—O,\ C_0—H,\ O—H]$$

Die Anzahl der Beispiele kann leicht vergrössert werden.

Es ist von Interesse, dass nach den Beobachtungen von ADKINS und NISSEN[1]) die gleiche Quantität von Alkohol und von Äther in Gegenwart von Tonerde unter gleichen Versuchsbedingungen eine gleiche Menge Äthylen entwickelt. Das ergibt sich auch aus den hier benutzten Schemata (I und VI), denn in beiden Fällen kommt auf je eine Molekel Äthylen je ein gleiches Dublett mit gleichem Index; und die Anzahl solcher Dubletts auf einem und demselben Katalysator bleibt ja konstant, vorausgesetzt, dass keine Vergiftung eintritt.

16. Wenn die heterogene Katalyse durch aktive Punkte verursacht wird, so muss deren Konfiguration auf der Oberfläche eine grosse Rolle spielen. Die Punkte müssen sich in einer bestimmten Entfernung voneinander befinden.

[1]) ADKINS und NISSEN, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 143. 1924.

Über die Dehydrierungskatalyse.

Bei Anwendung auf die Dehydrierungskatalyse der hydrocyclischen Verbindungen, ein Gebiet, welches durch die Arbeiten N. D. ZELINSKYs weitgehend aufgeklärt ist, gewinnen die obigen Darstellungen einen bestimmteren Ausdruck, als in anderen Fällen, da hier die räumliche Anordnung der Atome besser bekannt ist.

17. Als Ausgangspunkt für weitere Ausführungen möge die Tatsache dienen, dass Cyclohexan (C_6H_{12}) fähig ist, in Gegenwart eines Platinkatalysators Wasserstoff zu entwickeln (bereits bei 150°, während ohne einen solchen sogar bei 600° keine Veränderung erfolgt). Da nach der Multipletthypothese diese Katalyse durch aktive Punkte der Oberfläche des Katalysators verursacht ist, muss die Lage derselben auf dem Platin eine solche sein, dass sie mit der Symmetrie des Cyclohexans übereinstimmt. Platin kristallisiert im flächenzentrierten kubischen Gitter. Cyclohexan hat die Gestalt eines regulären Sechsecks. Die Oktaederfläche des Platins besteht aus einem Netz von gleichseitigen Dreiecken, in dessen Knoten sich die Platinatome befinden (Fig. 1). Es sind vier Anordnungen denkbar, in denen das Cyclohexan auf dieser Fläche adsorbiert wird (Fig. 2).

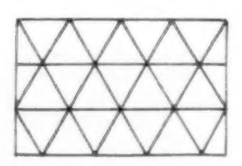


Fig. 1.

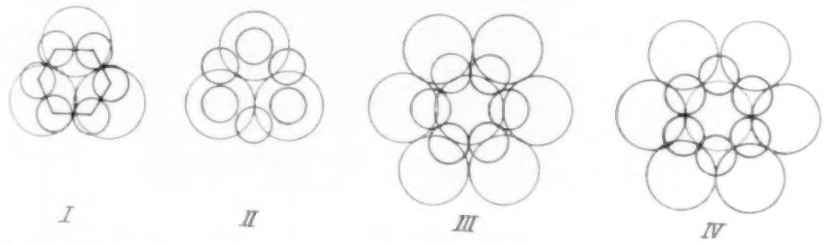


Fig. 2. Die Atome sind hier und im folgenden in erster Näherung als kugelförmig angenommen, als Kugelradius der halbe Abstand Mittelpunkte bei grösstmöglicher gegenseitiger Annäherung.

Wie ersichtlich, kann man die Schemata II und III sofort ausschliessen, da dieselben nach der Multipletthypothese zur Dehydrierungskatalyse nicht anwendbar sind. Bei der Wahl zwischen den Schemata I und IV liegt die gleiche Schwierigkeit vor, wie bei der Wahl zwischen den Benzolformeln von KEKULE und der zentrischen. Es gibt Tatsachen, welche uns veranlassen, bei der Dehydrierungs-

katalyse dem Schema I den Vorzug zu geben. In diesem haben wir drei aktive Punkte (Atome des Katalysators), wovon jeder aktive Punkt je zwei Kohlenstoffatome anzieht und die Bildung von Doppelbindungen zwischen ihnen begünstigt. Index $I_3:(C—C)$. Man muss nun noch Punkte finden, welche Wasserstoff anziehen und den Index $(H—H)$ haben. Natürlich hat man dieselben auf dem Platingitter zu suchen, und zwar in der Nachbarschaft der bereits gefundenen. In Fig. 3 sind die Mittelpunkte der Platinatome durch Kreuzchen und die des Kohlenstoffs durch Punkte bezeichnet, woraus ersichtlich ist, dass dieselben nur die Platinatome 4, 5 und 6 sein können. Somit besteht das katalytische Zentrum aus dem Sextett $I_6:[3(C—C), 3(H—H)]$.

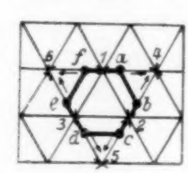
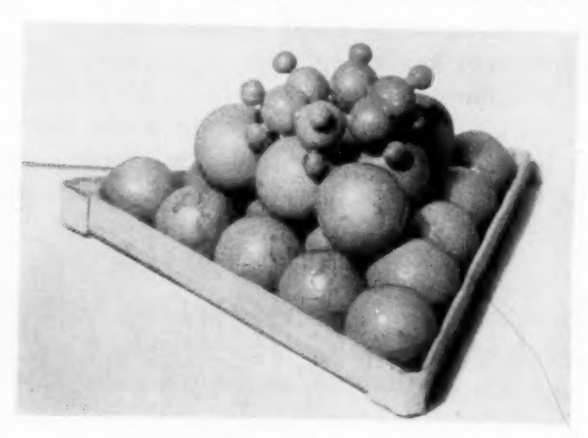


Fig. 3.

Dieses Schema (Fig. 3) gewinnt an Klarheit, sobald man ein Modell aus Kugeln herstellt, deren photographische Abbildung Fig. 4 darstellt.


Fig. 4.

Cyclohexan in seiner ebenen Konfiguration mit auf Tetraederecken befindlichen Wasserstoffatomen (Baeyersches Modell), setzt sich mit seinen Kohlenstoffatomen auf ein Dreieck aus Platinatomen fest[1]). Hierbei ziehen drei andere benachbarte Atome des Kataly-

[1]) Nach Mohr (Liebigs Ann. **98**, 315. 1918. **107**, 391. 1924) ist für Cyclohexan keine ebene, sondern eine räumliche Form (Oszillation von cis und trans) wahrscheinlich. Bei der Adsorption auf einem Platindreieck muss es jedoch plan werden und so in das Baeyersche Modell übergehen. Andernfalls werden, wie man sich leicht überzeugen kann, die oben angegebenen Symmetriebedingungen

sators je zwei Wasserstoffatome an. Aus diesem Modell kann man eine Reihe Folgerungen ziehen, welche einer experimentellen Prüfung zugänglich sind.

18. Von Cyclohexan — und im allgemeinen von allen gesättigten sechsgliedrigen Ringen — **müssen gleichzeitig alle sechs Wasserstoffatome abgespalten werden.** Die Bildung von Cyclohexen und Cyclohexadien, als Reaktionsprodukte

$$\begin{array}{ccc} HC & = & CH \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} HC & = & CH \\ H_2C & & CH \\ H_2C & & CH \end{array}$$

der Dehydrierung des Cyclohexans ist unmöglich. Tatsächlich können (siehe Fig. 3), falls die Wasserstoffatome nur von a—b sich abspalten (ihre Abspaltung von b—c ist infolge der Abwesenheit anziehender Platinatome unmöglich), die Kohlenstoffatome a—b sich nicht durch eine zweite Bindung vereinigen, da kein aktiver Punkt vorhanden ist, welcher ihre Valenzen (Elektronenbewegungen) zueinander orientieren könnte. Die Entstehung dieser Bindung wäre nur zwischen den Atomen a—f und b—c möglich, jedoch halten die Atome f und c noch den Wasserstoff fest und besitzen keine freien Valenzen. Infolgedessen kann Cyclohexen nicht gebildet werden. Gleichartige Betrachtungen zeigen, dass sich ebensowenig Cyclohexadien bilden kann, sobald die Wasserstoffatome von a—b und c—d sich ablösen. Eine Dehydrierung ist nur dann möglich, wenn alle sechs Wasserstoffatome von a—b, c—d und e—f sich gleichzeitig abspalten und die Kohlenstoffatome b—c, d—e und f—a sich paarweise verbinden, so dass die Abspaltung eines Paares von Wasserstoffatomen mit der Entstehung von Doppelbindungen abwechselt. Dann bildet sich Benzol C_6H_6. Tatsächlich gelingt es niemals bei der Dehydrierung der Cyclohexane Zwischenformen zu entdecken[1], da alle sechs Wasserstoffatome sich auf einmal abspalten. Diese Tatsache rechtfertigt es, dem Schema I den Vorzug zu geben gegenüber Schema IV, welches nicht die gleichzeitige Abspaltung aller sechs H-Atome veranlasst.

---

nicht eingehalten. Da nach Mohr der Übergang von cis in trans und zurück unter dem Einfluss von Wärmeschwingungen stattfindet, so kann die Energie, welche zum Übergang in die ebene Konfiguration erforderlich ist, nicht bedeutend sein, und kann leicht aus der Adsorptionswärme gedeckt werden.

[1] Vgl. Zelinsky, Titz und Fateew, Berl. Ber. **59**, 2580. 1926.

19. Fünf- und siebengliedrige hydrierte Ringe sind nicht zur Dehydrierungskatalyse geeignet. Das ist gleichfalls unmittelbar aus dem Modell ersichtlich. Es existieren keine Kristallgitter mit der Symmetrie 5 oder 7 und die Molekeln von Cyclopentan oder Cycloheptan können sich nicht, gleich den Molekeln des Cyclohexans, auf ein Netz der Symmetrie 3 (oder 4 für andere Flächen) setzen. Experimentell wurde diese wichtige Tatsache vor langem von ZELINSKY entdeckt[1]), welcher dieselbe zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffen des kaukasischen Naphthas angewandt hat. Obwohl der dreigliedrige Cyclopropanring auf der Platinoberfläche eine symmetrische Lage einnehmen kann (siehe Fig. 5), ist doch die Lage der aktiven Punkte derart, dass nach der Multipletthypothese dieselben den Bedingungen für Dehydrierung nicht genügen. Die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Dehydrierungskatalyse anderer Verbindungen wird später (Absatz 24) besprochen.

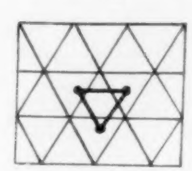


Fig. 5.

20. Kann man aus dem Modell erfahren, welche anderen Elemente als Katalysatoren der Dehydrierung von Cyclohexan in Frage kommen? Es ist augenscheinlich, dass man sofort aus der Zahl der Katalysatoren jene Stoffe ausschalten muss, die keine Flächen mit Atomen besitzen, welche in regulären Dreiecken verteilt sind. Hierzu gehören fast alle Metalloide und einige Metalle, so dass als Katalysatoren nur Metalle verbleiben. Das erklärt, weshalb Graphit und aktivierte Kohle keine Dehydrierungskatalysatoren für Cyclohexan sind. Eine solche Verteilung der Atome ist nur auf der Oktaederfläche von flächenzentriert kubischen Gittern zu finden (hierzu gehört auch Platin, vgl. Absatz 22) und auf der Basisfläche des hexagonalen Gitters.

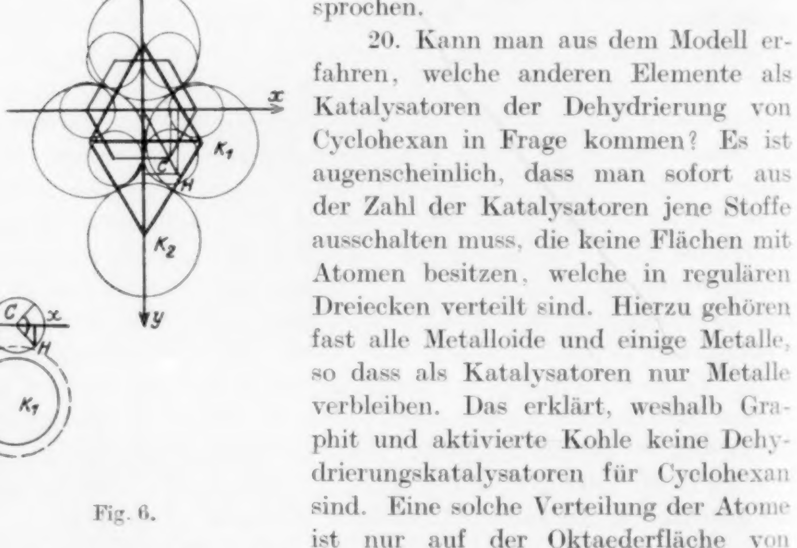
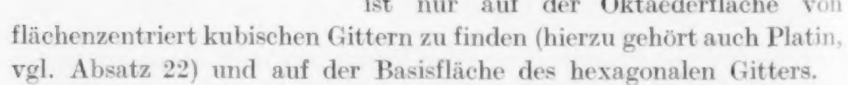


Fig. 6.



[1]) ZELINSKY, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 1220. 1911. **44**, 275. 1912. Berl. Ber. **45**, 3678. 1912. **56**, 787. 1923 und andere.

21. Das Modell gibt noch weitere Einschränkungen. Es muss eine obere Grenze der Entfernung zwischen dem Wasserstoffatom des Cyclohexans und dem es anziehenden Katalysatoratom vorhanden sein; ist diese Grenze noch nicht überschritten, so ist die Katalyse möglich, ist sie überschritten, so ist die Wirkung des Katalysatoratoms auf die Wasserstoffatome zu schwach, als dass noch Katalyse stattfinden könnte. Diese Entfernung Δ ist eine Funktion des Radius des Katalysatoratoms K. Das Modell ermöglicht eine Berechnung von $\Delta = f(K)$.

Der mit R bezeichnete Radius des Kohlenstoffatoms bleibt selbstverständlich konstant bei Änderungen von K. Da die Grösse des Wasserstoffatoms in Verbindungen nicht bekannt ist, so bezeichnen wir mit Δ die Entfernung vom Punkt der Befestigung des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom bis zur Oberfläche des entsprechenden Katalysatoratoms; Δ ist $= S - K$, wo S die Entfernung vom Befestigungspunkt des Wasserstoffatoms an das Kohlenstoffatom bis zum Mittelpunkt der Kugel ist, welche das Katalysatoratom darstellt. Mittels der geometrischen Beziehungen, die aus Fig. 6 hervorgehen, erhält man:

$$S = \sqrt{R\left(1 + \frac{1}{2}\cos\frac{\alpha}{2}\right)^2 + 3\left[\frac{4}{3}K - R\left(1 + \frac{1}{2}\cos\frac{\alpha}{2}\right)\right]^2 + \left[\sqrt{4KR - 3\left(\frac{K}{3} - R\right)^2} - R\sin\frac{\alpha}{2}\right]^2}.$$

Indem wir $R = 0{\cdot}63$ Å und $\alpha = 109{\cdot}28^\circ$ einführen, finden wir Δ als Funktion des Katalysatoratomradius K. Diese ist dargestellt in Fig. 7, Kurve I[1]). Mit Vergrösserung von K nimmt Δ zu, und somit folgt aus dem Modell, dass Metalle mit Atomen von besonders grossem Radius schon keine Dehydrierungskatalysatoren mehr sein können. Praktisch liegt diese Grenze zwischen Palladium ($K = 1{\cdot}397$ Å), welches ein guter Dehydrogenisator ist, und Zinn ($K = 1{\cdot}40$ Å), welches diese Eigenschaft nicht besitzt. In Fig. 7 ist dies graphisch dargestellt. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Grenze durch neue

[1]) Der Wert $R = 0{\cdot}63$ Å ist auf Grund der unlängst erschienenen Arbeit von J. K. Morse (Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **14**, 40. 1928) angenommen. Siehe auch Mark und Pohland, Z. Kristallogr. **62**, 103. 1925. Es kann natürlich nur von einem annähernden Charakter der hier gemachten Berechnungen die Rede sein. Zweifellos muss man als erste Annäherung auch die Grundannahmen der Berechnung betrachten, das ist die Kugelform der Atome und die Additivität ihrer Radien, wie dieses Bragg (Philos. Mag. **42**, 169. 1920) und W. P. Davey (Physical Review **23**, 218. 1924) annehmen. Ungeachtet aller Vorbehalte unterliegt der wachsende Charakter der Funktion $\Delta = f(K)$ keinem Zweifel.

Experimente mehr nach rechts verlegt wird. Jedenfalls ist bereits Gold ($K = 1 \cdot 437$ Å), auf dieselbe Art wie Platin hergestellt, als Dehydrierungskatalysator für Cyclohexan unbrauchbar[1]). Wie aus der Fig. 7 ersichtlich, ist bei dem Wert $K = 1 \cdot 40$ Å, $\Delta = 1$ Å.

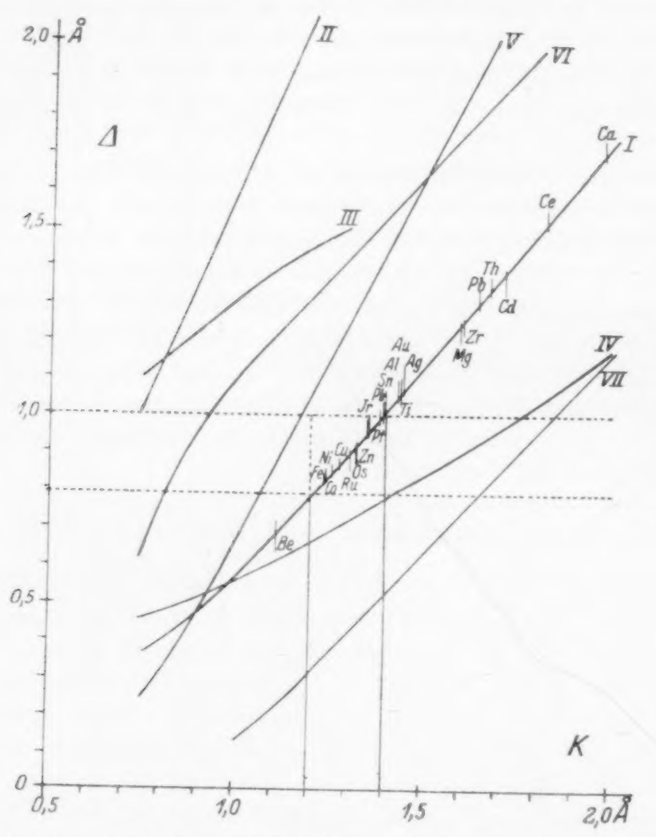


Fig. 7. *I.* Cyclohexan Γ_c'. *II.* u. *III.* Cyclohexan Γ_c''. *IV.* Cyclobutan Γ_c'. *V.* Cyclooctan Γ_c'. *VI.* Äthan Γ_c'. *VII.* Cyclohexan Γ_c', cyclische Benzolformel.

Fig. 7 zeigt ferner, dass ausser der oberen Grenze für Δ auch noch eine untere Grenze vorhanden sein muss, was eine Bestätigung in der Kurve $\Delta = f(K)$ für Cyclobutan findet (Absatz 24), welches durch Platin und Palladium nicht dehydriert wird. Für Cyclobutan und Palladium

[1]) Nach persönlicher Mitteilung von Herrn P. P. Borissow, der Versuche mit Gold ausgeführt hat.

ist $\Delta = 0{\cdot}76$ Å, während für Nickel und Cyclohexan $K = 1{\cdot}237$ Å, $\Delta = 0{\cdot}82$ Å ist und Katalyse stattfindet. Folglich muss sich die untere Grenze ungefähr bei $\Delta = 0{\cdot}79$ Å befinden. Aus dem Modell kann man das so erklären, dass zwischen dem Befestigungspunkt des Wasserstoffatoms an dem Kohlenstoff und der Oberfläche des es anziehenden Katalysatoratoms das Wasserstoffatom selbst noch Platz haben muss. Demzufolge findet sich die Länge des Wasserstoffatoms unter dieser Voraussetzung ungefähr gleich 0·79 Å, mit der plausiblen Annahme, dass der Befestigungspunkt des Wasserstoffatoms an dem Kohlenstoffatom sich nicht verschiebt, aber das Wasserstoffatom sich mit seiner grössten Achse nach der vom Katalysatoratom ausgeübten anziehenden Kraft richtet. Es ist von Interesse zu bemerken, dass nach der Quantenmechanik die Entfernung zwischen den Kernen in der Wasserstoffmolekel sich zu 0·75 Å[1]) ergibt; wenn man Additivität des Abstands zwischen den Atommittelpunkten annimmt, ergibt sich für die Länge des Wasserstoffatoms eine Grösse, welche der oben erwähnten sich sehr nahe anschliesst.

Dementsprechend wird von der Fläche der Fig. 7 ein enges Gebiet der Dehydrierung ausgeschnitten, welches sich parallel mit der Abszissenachse hinzieht, dessen untere Grenze 0·79 Å, und dessen obere 1·00 Å ist. Wenn bei der Berechnung verschiedener Verbindungen und Katalysatoren die Grössen Δ in dieses Gebiet fallen, so ist eine Dehydrierungskatalyse zu erwarten (sobald auf der Oberfläche sich Multipletts mit den erforderlichen Indices finden). Dieser Anschauung gemäss ist zur Verwirklichung einer Katalyse eine sehr enge Berührung unbedingt erforderlich, der Abstand darf nicht grösser als $1{\cdot}00 - 0{\cdot}79 = 0{\cdot}21$ Å sein. Im allgemeinen kann man die Folgerung ziehen, dass die sogenannte Katalyse auf Entfernung äusserst unwahrscheinlich ist.

22. Auf derselben Fig. 7 (Kurven II und III) sind die Δ-Werte für Cyclohexan verzeichnet, wenn es auf der Oktaederfläche eines kubischen körperzentrierten Gitters adsorbiert ist, dessen Unterschied vom flächenzentrierten darin besteht, dass hier die Atome des Katalysators sich gegenseitig nicht mehr berühren. Nicht ein einziger Punkt fällt in das Dehydrierungsgebiet, und damit werden als Katalysatoren alle Metalle, welche in diesem Gittertypus kristallisieren, ausgeschlossen.

---

[1]) L. Pauling, Chem. Rev. 5, 177. 1928.

Unten ist eine Tabelle bereits erforschter Elemente wiedergegeben, welche nach ihren Gittertypen und Atomradien geordnet sind[1]). Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass alle Dehydrierungskatalysatoren — *Pd, Pt, Ir, Rh, Cu, Co, Ni, Fe*; *Os, Zn, Ru* — tatsächlich der Klasse flächenzentriert-kubischer und hexagonaler Gitter angehören und Atomradien in den Grenzen 1·236 Å bis 1·397 Å[2]) haben.

Körperzentrierte kubische Gitter Γ_c''.	Flächenzentrierte kubische Gitter Γ_c'.	Hexagonales Gitter.	Andere Systeme.	
K 2·25 Å	*Ca* 1·97 Å	*Ce* 1·82 Å	*As*	Rhomb.
Na 1·86 „	*Ce* 1·82 „	*Cd* 1·714 u. 1·880 Å	*Sb*	
Li 1·51 „	*Th* 1·77 „	*Zr* 1·60 Å	*Bi*	
Ta 1·416 „	*Pb* 1·740 „	*Mg* 1·59 „	*Hg*	
W 1·375 „	*Ag* 1·442 „	*Ti* 1·435 u. 1·473 Å	*C* Graphit	
Mo 1·36 „	*Au* 1·437 „		*In*	o-tetrag.
V 1·32 „	*Al* 1·43 „	*Zn* 1·328 u. 1·515 Å	graues *Sn*	
Cr 1·248 „	*Sn* 1·40 „	*Os* 1·322 „ 1·337 „		
		Ru 1·307 „ 1·343 „		
Tetraedergitter.	*Pd* 1·397 Å	*Co* 1·257 „		
Ge 1·218 Å	*Pt* 1·385 „			
Si 1·175 „	*Ir* 1·352 „	*Be* 1·108 u. 1·14 Å		
Diamant *C* 0·76 Å	*Rh* 1·350 „			
	Cu 1·276 „			
	Co 1·257 „			
	Ni 1·237 „			
	Fe 1·236 „			

23. In dieser Beziehung ist Zink von Interesse, welches als Katalysator beim Übergang von Coniin in Conyrin[3])

$$C_5H_9NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow C_5H_4N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 3H_2$$

und von Piperazin in Pyrazin[4])

$$C_4H_8(NH)_2 \rightarrow C_4H_4N_2 + 3\,H_2$$

geeignet ist.

[1]) Die Werte sind W. P. Davey (Chem. Rev. 2, 347. 1925) entnommen. [2]) Auf die optimalen Radiengrenzen wurde in der bereits zitierten Arbeit von Zelinsky und mir aufmerksam gemacht. [3]) Hofmann, Berl. Ber. 17, 825. 1884. [4]) Stöhr, J. pr. Chem. (2) 47, 451. 1893.

Die Wirkungssphäre des Zinkatoms im Gitter ist ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen $K_1 = 1\cdot328$ Å und $K_2 = 1\cdot515$ Å. Der Wert von K_1 fällt noch in den oben erwähnten Bereich (Fig. 7). Da K_1 für den Abstand der Atome in der Basisfläche massgebend ist, so ist auch die zweite Bedingung, Anordnung der Atome in einem Dreiecksnetz, erfüllt, und Dehydrierung kann stattfinden. Die dehydrierende Fähigkeit des Zinks ist noch in der Beziehung interessant, dass sie die oftmals ausgesprochene Behauptung widerlegt, dass nur Atome mit im Sinne Bohrs und Stoners unvollendeter Elektronenkonfiguration zur Hydrierung und Dehydrierung sich eignen. Von diesem Standpunkt aus bleibt es durchaus unverständlich, weshalb überhaupt andere katalytische Reaktionen, z. B. die Alkoholkatalyse durch Tonerde, möglich sind.

24. Unten sind die berechneten Werte von $\Delta = f(K)$ für andere Verbindungen angeführt: Cyclobutan, Cyclooctan, Äthan, Cyclohexan, welches sich in einer anderen Lage (Schema I, Fig. 2, Absatz 17) auf der Oktaederfläche des Gitters Γ'_c befindet und Cyclohexan auf Γ''_c. Die Lage der Molekeln auf der Oberfläche des Katalysators ist auf Fig. 8 dargestellt. Auf der Fig. 7 sind Kurven eingezeichnet, welche das Resultat der Berechnung mit den früheren Werten von a und R darstellen. Es ist ersichtlich, dass in diesen Fällen, selbst wenn man sich auch die Verwirklichung einer Dehydrierungskatalyse nach der Lage der Multipletts vorstellen könnte, trotzdem mit den üblichen Katalysatoren keine Katalyse stattfinden kann, da die Werte von Δ nicht in das vorgeschriebene Intervall fallen. Daraus folgt auch, dass man Cyclobutan in Gegenwart anderer Katalysatoren dehydrieren könnte, wenn es gelänge, auf der Oberfläche Multipletts mit entsprechenden Indices herzustellen. Sollte ein Gleichgewicht[1]) zwischen Benzol der Formel von Kekule und Benzol der zentrischen Formel vorhanden sein, so wäre infolge der Bildung des letzteren die Dehydrierungskatalyse des Cyclohexans in Gegenwart von Elementen, welche einen grossen Atomradius besitzen, möglich. Man darf übrigens den ungefähren Charakter der Berechnung bei einem sehr flachen Verlauf der $\Delta = f(K)$-Kurve nicht vergessen. Deshalb kann man nicht mit Bestimmtheit auf die zu erwartenden Katalysatoren hinweisen; jedoch sind einige Hinweise auf der Fig. 7 vorhanden. Interessant wäre es, experimentelle Prüfungen vorzunehmen. Ob

[1]) Vgl. Schemiakin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 871. 1928.

Cyclooctan der Dehydrierungskatalyse unterliegt, ist noch nicht untersucht worden.

Zur Veranschaulichung der auf Fig. 8 angegebenen Schemata ist es sehr tunlich, aus Kugeln Modelle zu konstruieren. Indem man ein zickzackförmiges Modell einer Molekel eines Kohlenwasserstoffs mit

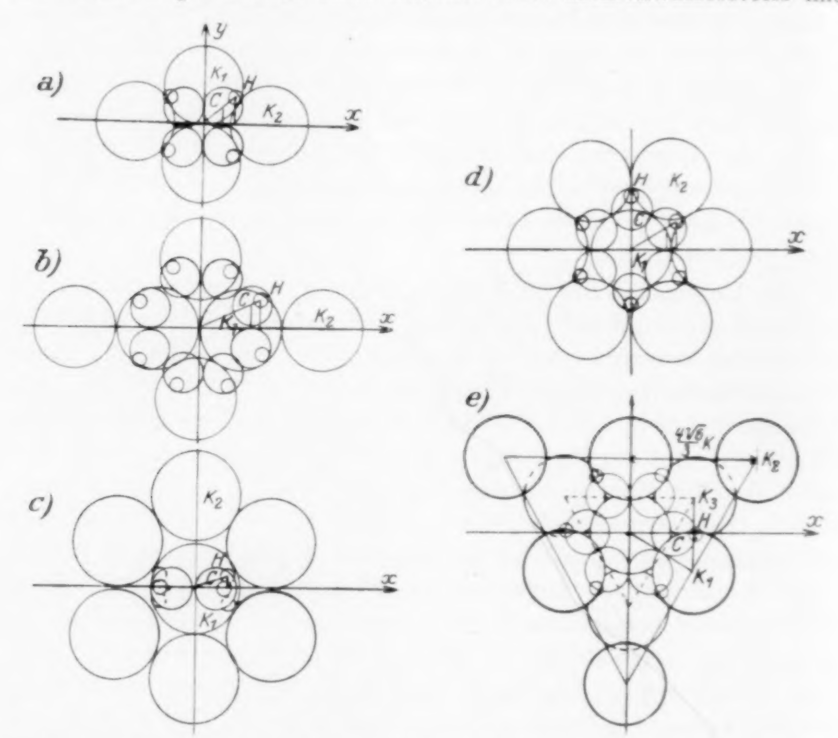


Fig. 8. a) Cyclobutan Γ_c'. b) Cyclooctan Γ_c'. c) Äthan Γ_c'. Diese Lage muss sehr beständig sein: 4 Wasserstoffatome werden symmetrisch von 4 Atomen des Katalysators K_3, K_4, K_6 und K_7 angezogen. Deshalb ist diese Lage äusserst wahrscheinlich. d) Cyclohexan Γ_c'. Zentrische Formel von Benzol. Die Wasserstoffatome werden von Katalysatoratomen K_2, K_3 und K_4 in wechselnder Reihenfolge angezogen. e) Cyclohexan Γ_c''.

offener Kette herstellt, bemerkt man, dass dasselbe keinen Platz auf der Oberfläche des Katalysators finden kann, um den Bedingungen zur Dehydrierung zu genügen.

Als Folgerung des oben Dargelegten resultiert, dass zur Dehydrierungskatalyse mit *Pt*, *Pd*, *Ni* nur sechsgliedrige Ringe befähigt sind.

25. Solange die Wasserstoffatome am Kohlenstoff des Sechsringes durch Methyle in der Weise ersetzt sind, dass die Wasserstoffatome einer Fläche des Sechsringes verbleiben, tritt keine Veränderung in der Dehydrierung des Kerns ein. Somit ist bei der Dehydrierung von Methylcyclohexan Toluol zu erwarten. Wenn die substituierten Gruppen ihrerseits von aktiven Punkten angezogen werden können, so können natürlich auch noch Nebenreaktionen eintreten. So ist aus Äthylcyclohexan ausser der Bildung von Äthylbenzol auch noch die Entstehung von Toluol und Methan möglich[1]).

Ein anderes Resultat muss man erwarten, wenn zwei Substituenten an einem und demselben Kohlenstoffatom sitzen. Als Beispiel möge 1,1-Dimethylcyclohexan dienen: Gemäss Absatz 18 wäre die Dehydrierung desselben nur bei einer gleichzeitigen Abspaltung von zwei Wasserstoffmolekeln und einer Molekel Methan möglich. Es ist augenscheinlich, dass 1,1-Dimethylcyclohexan sich auf der Oberfläche nicht so plazieren kann, dass es in Übereinstimmung mit dem Modell der Dehydrierungskatalyse wäre; sein Methylkohlenstoff ist viel zu gross (im Vergleich mit dem Wasserstoff des Cyclohexans). Der entsprechende Δ-Wert wird sehr klein und fällt ausserhalb des Dehydrierungsgebiets der Fig. 7. Diese Schlussfolgerung wird durch bereits bekannte Tatsachen bewiesen. Tatsächlich fand ZELINSKY[2]), dass dieser Kohlenwasserstoff zur Dehydrierung nicht fähig ist.

Aus dem Modell folgt, dass auch trans-Dimethylcyclohexan keiner Dehydrierungskatalyse ausgesetzt werden kann, sofern es hierbei nicht in die cis-Form übergeht. Versuche sind noch nicht gemacht.

26. Das Modell gibt gleichfalls eine Erklärung, weshalb bei einem und demselben Katalysator die Aktivierungsenergien bei der Dehydrierung von Cyclohexan und kondensierter, vollständig hydrierter Cyclen die gleiche sein muss. Die Dehydrierung der letzteren kann laut Modell nicht gleichzeitig in allen Ringen geschehen. Das erste Produkt der Dehydrierung von Dekalin muss Tetrahydronaphthalin sein, was man bei Verwendung von schwachen Nickelkatalysatoren[3]) konstatieren kann. In Anwesenheit von Platin vollzieht sich der weitere Prozess der Dehydrierung. Wie er auch verläuft, zur Abspaltung jedes Paares von Wasserstoffatomen ist ein entsprechend plaziertes Dublett auf der Oberfläche nötig, und die zur Aktivierung der ganzen

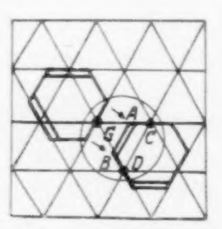
---

[1]) P. SABATIER, La catalyse en chimie org. 1920, p. 246. [2]) ZELINSKY, Berl. Ber. **56**, 1716. 1923. [3]) SABATIER, Berl. Ber. **56**, 247. 1923.

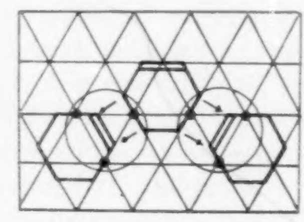
Molekel erforderliche Energie muss deshalb durch die Anzahl der zur Dehydrierung erforderlichen Dubletts dividiert werden. Da die Aktivierungsenergie somit der Abspaltung jeder Wasserstoffmolekel entspricht und die Adsorptionswärme dem Anschein nach additiv bei Cyclen steigenden Komplexitätsgrads wächst, müssen die beobachteten Aktivierungsenergien für verschiedene Cyclen gleich sein, was auch aus dem Experiment ersichtlich ist[1]). Mit Pt und C_6H_{12}, $Q = 18040$, mit Pt und $C_{10}H_{18}$, $Q = 18990$ cal; mit Ni und C_6H_{12}, $Q = 9710$, mit Ni und $C_{10}H_{18}$, $Q = 9990$ cal/Mol. Bei verschiedenen Katalysatoren ist naturgemäss die Grösse von Q verschieden, da nach dem Modell der Katalysator an der Reaktion tätigen Anteil nimmt und seine chemische Natur kann nicht ohne Einfluss bleiben.

Nichtumkehrbare Katalyse.

27. Für hydroaromatische Verbindungen unvollständiger Hydrierungsstufen ist die von ZELINSKY[2]) entdeckte nichtumkehrbare Katalyse von Bedeutung. Dem oben Erwähnten analog ist das Schema der nichtumkehrbaren Katalyse nach der Multipletthypothese folgendes: Fig. 9.



$2\,C_6H_8 = C_6H_6 + C_6H_{10}$



$3\,C_6H_{10} = C_6H_6 + 2\,C_6H_{12}$

Fig. 9.

Die Pfeile bezeichnen den Übergang der Wasserstoffatome. Das Platinatom C bedingt den Übergang des Wasserstoffs auf das an ihm befestigte Kohlenstoffatom A. Das Platinatom G bedingt die Entstehung der Doppelbindung zwischen A und B usw. Die katalytischen Zentren stellen einzelne Tripletts dar. Auf der Figur befinden sich dieselben in Kreisen. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Tripletts (unvollendeter Sextetts) ist grösser als die für Sextetts. (Vgl. Absatz 33.) Folglich muss, ungeachtet der Beständigkeit der zu

[1]) ZELINSKY und BALANDIN, loc. cit. [2]) ZELINSKY und GLINKA, Berl. Ber. **44**, 2305. 1911. ZELINSKY und PAWLOW, Berl. Ber. **57**, 1066. 1924 und andere.

katalysierenden Stoffe, die nichtumkehrbare Katalyse schneller verlaufen als die Hydrierung oder Dehydrierung. Weiter ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei benachbarte Tripletts vorhanden sind (im zweiten Falle), kleiner als die für ein einzelnes Triplett (im ersten Falle); also muss die Zersetzungsgeschwindigkeit des Cyclohexans kleiner sein als die des Cyclohexadiens. Tatsächlich zersetzt sich Cyclohexadien mit Platinkatalysatoren schon bei der Temperatur der festen Kohlensäure, während sich Cyclohexan erst bei Zimmertemperatur langsam zersetzt.

28. Zur nichtumkehrbaren Katalyse des Cyclohexadiens sind zwei Tripletts nötig, von welchen jedes den Übergang einer Molekel Wasserstoff verursacht. Somit besetzen drei Molekeln zwei Zentren, woraus folgt, dass kinetisch diese Reaktion anderthalbter Ordnung sein muss. LANGMUIR[1]) hat formell analoge Berechnungen für den Fall gegeben, wenn die Molekel auf dem Katalysator zwei Elementarplätze einnimmt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist in diesem Falle mit der Quadratwurzel der Konzentration proportional. Wenn andererseits die Reaktion einfach durch Zusammenstoss zwischen drei Molekeln vor sich ginge, würde sie dem Kubus der Konzentration proportional sein. Hier hat man beides: Potenz $\frac{3}{2}$. Dieses Resultat muss man mit den Versuchen vergleichen.

Die Kinetik der nichtumkehrbaren Katalyse des flüssigen Cyclohexens bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Platin ist von ZELINSKY und PAWLOW[2]) untersucht worden. Bei einer Berechnung der Ordnung der Reaktion nach den erhaltenen Daten ist es charakteristisch, dass die Gleichung der ersten Ordnung gut für das letzte Stadium der Reaktion passt (mit der 6. Stunde beginnend); die Gleichung der zweiten Ordnung ist für den Anfang anwendbar. Die Gleichung der anderthalbten Ordnung genügt mit mehr oder weniger Genauigkeit allen Stadien der Reaktion. Dies ist aus der Tabelle ersichtlich.

29. Als weitere Bestätigung des aus der Multipletthypothese erhaltenen Schemas ist folgendes zu betrachten. Als Resultat der nichtumkehrbaren Katalyse der disubstituierten Cyclohexene ist nur die Bildung von cis-Isomeren möglich, da die zwischen den drei cyclischen Molekeln wieder zu verteilenden Wasserstoffatome alle nach

---

[1]) Siehe z. B. RIDEAL und TAYLOR, Catalysis in Th. a. Pract. 1926, p. 81.

[2]) Eine Arbeit, welche bald publiziert werden soll und deren Zahlenergebnisse ich mit Genehmigung der Verfasser benutzt habe.

$a = 10{\cdot}7.$

Zeit in Stunden	$a - x$ gefunden	Konstante I. Ordnung $K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	Konstante II. Ordnung $K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$	Konstante anderthalbter Ordnung $K_{3/2} = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
1	9·6	0·0204	0·0108	0·0085
2	8·85	0·0178	0·0098	0·0075
3	8·20	0·0167	0·0095	0·0072
4	7·60	0·0162	0·0095	0·0071
5	7·05	0·0158	0·0095	0·0073
6	6·6	0·0152	0·0097	0·0063
7	6·1	0·0151	0·0100	0·0071
8	5·6	0·0152	0·0107	0·0073
9	5·2	0·0151	0·0110	0·0073
10	4·8	0·0151	0·0115	0·0071
11	4·45	0·0150	0·0115	0·0076
12	4·25	0·0145	0·0150	0·0074

der Oberfläche des Katalysators gerichtet sein müssen, und für die substituierenden Gruppen verbleibt nur die andere Seite. Tatsächlich bekommt man, wie ZELINSKY[1]) gefunden hat, aus dem Δ^1-Tetrahydroterephthalsäuredimethylester in Anwesenheit von Palladium (ausser dem Terephthalsäureester) gerade den Ester der cis-Hexahydroterephthalsäure, so dass die Reaktion zum Zweck der Synthese dieser cis-Säure ausgenutzt werden kann.



Über Hydrierungskatalyse.

30. Das oben abgebildete Schema der nichtumkehrbaren Katalyse gibt gleichfalls Hinweise für das Schema der Hydrierung des Benzols. Die Punkte C und D (Fig. 9) ziehen Wasserstoff vom zweiten Cyclohexenring an, wodurch die Hydrierung eingeleitet wird. Wenn sich beim Punkt G nicht Cyclohexen, sondern eine Wasserstoffmolekel befindet, so werden die Punkte C und D in derselben Weise Wasserstoffatome anziehen und man erhält dasselbe Schema, wie bei der Dehydrierung, je-

[1]) ZELINSKY und GLINKA, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 1084. 1911.

doch wird die Molekel des Benzols um 60° (Fig. 10) gedreht. Durch die Pfeile ist der Übergang der Wasserstoffatome bezeichnet. Somit wird der Prozess der Dehydrierung und Hydrierung umkehrbar. Welche von den beiden Reaktionen die Oberhand haben wird, sobald Benzol, Wasserstoff und Cyclohexan vorhanden sind, hängt ausschliesslich von thermodynamischen Bedingungen ab. Die Hydrierung aller Bindungen geht jetzt unabhängig voneinander vor sich und infolgedessen können nicht nur Benzol, sondern auch andere ungesättigte Verbindungen, cyclische und solche mit offener Kette, hydriert werden. Dass bei der Hydrierung des Benzols trotzdem keine Zwischenprodukte der Hydrierung entdeckt worden sind, kann man wohl damit erklären, dass infolge der erwähnten Symmetrie des Benzolsechsecks und der Oktaederfläche des Platins die Molekeln des Benzols sich stets auf das Sextett des Platins setzen, und auch damit, dass die Zwischenprodukte der Hydrierung eine umkehrbare Katalyse erleiden können.

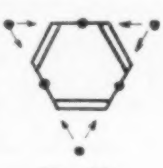


Fig. 10.

Übrigens gelang es WILLSTÄTTER[1]) bei der Hydrierung von Naphthalin, die Wahrscheinlichkeit einer ganzen Serie von solchen Zwischenformen zu zeigen. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass zur Hydrierung der fünf Doppelbindungen des Naphthalins ein Multiplett nötig ist, bestehend aus zehn aktiven Punkten, eine Kombination, welche, wie es scheint, selten anzutreffen ist (Absatz 33). Ich möchte noch auf eine Erscheinung, welche PAAL[2]) beobachtet hat, hinweisen, das ist die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung der cis- und trans-Äthylencarbonsäuren. Diese ist vom Standpunkt der Multipletthypothese einfach zu interpretieren. Trans-Verbindungen können eben adsorbiert werden. Die cis-Verbindungen können ausserdem noch mit ihrer unteren Seite an dem Katalysator haften. Deshalb sollen cis- schneller als trans-Verbindungen reagieren, was man auch tatsächlich beobachtet:

$$\begin{matrix} R & & & & R' \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & CH & = & CH & \end{matrix} \quad \text{cis}$$

$$\begin{matrix} R & & & & \\ & \diagdown & & & \\ & CH & = & CH & \\ & & & \diagdown & \\ & & & & R' \end{matrix} \quad \text{trans}$$

[1]) WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ, Berl. Ber. **56**, 1388. 1923. [2]) C. PAAL und H. SCHIEDEWITZ, Berl. Ber. **60**, 1221. 1927.

Über Zerspaltungskatalyse.

31. Cyclohexan erleidet in Gegenwart einiger Dehydrierungskatalysatoren [*Ni*[1]), *Ru*[2])] noch eine andere Zersetzung — in Methan und Kohle. Auf Fig. 11 ist das Schema der Zersetzung des Cyclohexans angegeben, wobei Cyclohexan um 30° gedreht ist, gegenüber dem Schema der Dehydrierung (Schema II, Fig. 2). Wenn das Sextett, wie bei der Dehydrierung, zu jedem Atom des Katalysators je ein Atom Kohlenstoff anzieht, so wird der Ring gänzlich deformiert und zersplittert.

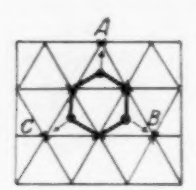


Fig. 11.

Wir sahen, dass bei der Dehydrierung die Punkte *A*, *B* und *C* fähig sind, Wasserstoff anzuziehen; wenn sie ausserdem noch Kohlenstoff anziehen, rufen sie die Bildung von Methan hervor. Indem wir verschiedene Katalysatoren vergleichen, sind wir berechtigt zu erwarten, dass, je grösser die Fähigkeit von *A*, *B* und *C* ist, Kohlenstoff anzuziehen, um so mehr sich die Cyclohexanmolekeln nach der hier wiedergegebenen Lage orientieren werden und die Methanbildung intensiver werden wird. Die Atome des Katalysators mit den kleinsten Radien haben die grösste Fähigkeit, Kohlenstoff anzuziehen, die Methanbildung ist gerade bei Metallen mit kleinsten Atomen *Ni*, *Ru*, *Co*, *Fe* (siehe Tabelle Absatz 23) ausgeprägt.

Aus dem Modell ist ersichtlich, dass die Verminderung der Dimensionen eines Atoms im sechsgliedrigen Ring gleichwertig der Verminderung der Dimension eines katalysierenden Atoms ist. Deshalb werden beim Einführen von geringeren *R*-Werten in die Formel von Absatz 21 die Stickstoff enthaltenden Ringe geringere Δ-Werte besitzen, da der Radius des Stickstoffatoms in Verbindungen etwas kleiner als derjenige des Kohlenstoffatoms ist. Wir sind demnach berechtigt zu erwarten, dass mit demselben Katalysator Piperidin stärker als Cyclohexan dehydriert und gespalten werden wird; dies ist experimentell bestätigt[3]). Ferner muss sich das Piperazin noch intensiver als Piperidin spalten, und wenn man zum Versuch mit Piperazin Katalysatoren von abnehmenden Atomradien (z. B. $Pd > Pt > Ni$) nimmt, so wird diese Spaltung stark wachsen.

32. Dass dies tatsächlich so ist, geht aus Versuchen[4]) über die

[1]) SABATIER u. SENDERENS, Ann. Chim. Phys. (8) **4**, 319. 1905. [2]) ZELINSKY und TUROWA-POLAK, Berl. Ber. **58**, 1298. 1925. [3]) Siehe Figur in der Abhandlung von ZELINSKY und PAWLOW, Berl. Ber. **57**, 670. 1924. [4]) Katalysatoren und Versuchsmethodik waren die gleichen wie die in der Z. physikal. Chem. **126**,

Dehydrierung des Piperazins, welche ich vor einiger Zeit auf Anregung von Herrn Prof. N. D. ZELINSKY ausgeführt habe, hervor. Beim Durchleiten von Piperazindampf über auf 255° erhitzten Nickelasbest erfolgte vollständige Zersetzung und Abspaltung von Wasserstoff, Ammoniak [ungefähr die Hälfte des Stickstoffs des Piperazins wurde in Gestalt von Ammoniak[1]) erzeugt], Aminen und von flüssigen Stoffen, welche zwischen 56° und 175° siedeten; es wurde kein Rest von Piperazin im Katalysat gefunden. Andererseits wurde bei Anwendung eines Palladium-Kohlekatalysators bei 240° ungefähr 30%[2]) des normalen Dehydrierungsprodukts Pyrazin erhalten, welches nach Reinigung[3]) 4·88% H und 59·00% C (theoretisch $C_4H_4N_2$ 5·02% H, 59·76% C) ergab; Kp. 118°. Platin auf Kohle nahm in diesem Falle eine Zwischenlage zwischen Pd und Ni ein. Die Katalysatoren wurden nach einigen Stunden Arbeit merkbar vergiftet.

Bei 248° wurden aus 4·56 g Piperazin 1400 cm³ Gas entwickelt, während mit demselben Platinkatalysator bei 245° aus der gleichen Menge Cyclohexan 1046 cm³ Wasserstoff entwickelt wurde, in einem unmittelbar voraufgehenden Versuch. Demnach spaltet sich Piperazin stärker als Cyclohexan, in Übereinstimmung mit dem Modell.

Über die Natur der aktiven Zentren.

33. Indem wir jetzt über genügendes Material als Resultat dieser Untersuchung verfügen, kommen wir auf die am Anfang der vorliegenden Schrift angeregten Fragen zurück.

Nach TAYLOR[4]) sind als aktivste Punkte eines heterogenen Katalysators diejenigen Atome zu betrachten, welche sich auf den hervor-

---

267. 1927 erschienenen Arbeit. Das Piperazin wurde vor dem Durchleiten in einer Bürette, die von aussen elektrisch geheizt war, geschmolzen.

[1]) Ammoniak wurde in den Abgasen mittels einer Salzsäurelösung aufgefangen; die Lösung wurde verdampft, der Rückstand einige Male mit absolutem Alkohol zur Beseitigung von Aminen bearbeitet, getrocknet und gewogen (8·49 g). Chlorbestimmung nach VOLHARD: gef. 66·4%, ber. NH_4Cl 66·30%. [2]) Der grösste Teil des Katalysats bestand aus Piperazin (Kp. 140°), welches an der Reaktion nicht teilgenommen hat, und wenig flüssigen Produkten (Kp. 150° bis 240°). [3]) Die bei 117° bis 119° siedende Fraktion des Katalysats wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisiert, mit Wasserdampf destilliert bis zum Aufhören der Bildung von voluminösem, weissem Niederschlag mit Sublimat in Proben des Destillats; die freie Base wurde dann durch Lauge abgeschieden, mit Äther ausgezogen, getrocknet, der Äther vertrieben. Der Stoff siedete innerhalb 0·5°. [4]) TAYLOR, loc. cit.

ragendsten Teilen einer unebenen Fläche befinden. Ein Stoff mit möglichst unvollendetem Kristallgitter ist ein besonders aktiver Katalysator. Andererseits habe ich oben betont, dass ein katalytisches Zentrum aus Atomen in ihrer dichtesten Packung (oktaedrische Fläche des Platins u. a.) zusammengesetzt ist.

Mir scheint eine widerspruchsfreie Vereinigung der beiden Auffassungen möglich. Für die Eigenschaften eines Katalysators scheint die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallisationskeime bei seiner Darstellung von Bedeutung zu sein. Soweit getrennte Atome vorhanden, sind es weder Kristallisationskeime, noch zur Katalyse fähige Multipletts. Eine Elementarfläche, etwa aus sechs Platinatomen, kann bereits katalysieren und ist zugleich ein Kristallisationskeim. Bei der Darstellung des Katalysators fängt um ihn eine schnelle Kristallisation an. Wir nehmen an, dass nur die Keime, die von der Entstehung des Katalysators her noch vorhanden sind, katalytisch wirksam sind. Je mehr Atome ein Multiplett enthält, desto kleiner ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es erhalten bleibt. Grosse Flächen katalysieren nicht mehr. Die Kristallisationskeime bleiben nur bei hinreichend niederer Temperatur erhalten, bei zu hoher Temperatur werden sie infolge von Rekristallisation (Sinterung) zerstört. Sie können auch konserviert werden durch Adsorption auf Fremdstoffen[1] (Asbest, Kohle usw.); die Keime befinden sich hier getrennt auf der Oberfläche und können nicht so leicht zusammenwachsen.



Fig. 12.

34. Die Auffassung der aktiven Zentren als Kristallisationskeime ist durchaus mit den Anschauungen Taylors verträglich, da sie im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie Taylors hervorragende Atome besitzen. Nach Taylor ist es durchaus zu erwarten, dass z. B. Ecken- und Kantenatome einer Elementarfläche (Fig. 12) sich verschieden verhalten. Daraus wäre vielleicht zu erklären, dass die einen besonders geeignet sind, Wasserstoff anzuziehen, während die anderen Kohlenstoff anziehen usw.

Für eine genaue Theorie wäre natürlich auch noch eine Deformation der Katalysatoratome zu berücksichtigen.

[1]) Über die Adsorption der Suspensionen und Kolloide mittels fester Phase siehe Iljinsky, Balandin, Gawerdowskaja und Turowa-Polak, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58, 241. 1926.

Zusammenfassung.

Es wird ein Schema heterogener katalytischer Reaktionen vorgeschlagen, darauf begründet, dass aktive Punkte der Oberfläche die chemischen Bindungen, welche einer Aktivierung bedürfen, zu sich orientieren, wodurch der Verlauf der Reaktion erleichtert wird. Dabei wird vorausgesetzt, dass aktive Punkte gewöhnlich je zwei Atome des reagierenden Moleküls anziehen, und dass die Anzahl der aktiven Punkte als obere Grenze gleich der Anzahl der von neuem entstehenden Bindungen ist. Auf der katalysierenden Oberfläche sollen sich Gruppen von solchen Punkten — Multipletts — befinden, charakterisiert durch spezifische Anziehungskraft und besondere Konfiguration. Aus diesem Schema folgt die Erklärung jener allgemeinen Tatsache, dass, obgleich die Katalyse auch mit der Adsorption zusammenhängt, trotzdem ein tätiger Adsorber durchaus nicht ein tätiger Katalysator zu sein braucht, und dass die Katalyse empfindlicher gegen Vergiftung ist, als die Adsorption; das Schema gibt Bedingungen für den parallelen Verlauf beider Erscheinungen; gibt eine Interpretation der Wirkung von Promotoren. Es lässt den Fall voraussehen, dass infolge Vergiftung die Reaktion in eine andere Bahn geleitet wird; auf Grund dessen wird die Notwendigkeit der Entstehung von Kondensationsnebenreaktionen bei der Katalyse organischer Verbindungen motiviert usw.

Ferner geht aus dem Schema hervor, dass im Falle der Dehydrierung des Cyclohexans durch Platin die Symmetrieelemente dieser Molekel und die des Katalysators gemeinsam sein müssen, und auf Grund dessen wird ein Modell der Dehydrierungskatalyse aufgebaut. Dieses erklärt gleichzeitig die hauptsächlichsten beobachteten Tatsachen: sechs Wasserstoffatome spalten sich bei der Katalyse gleichzeitig vom Cyclohexan ab; nur sechsgliedrige Ringe können dehydriert werden; als Katalysatoren der Dehydrierung können nur Metalle dienen, und zwar diejenigen, welche im kubischen (flächenzentrierten Gitter) und hexagonalen System kristallisieren; dieselben müssen Atome von bestimmter Grösse besitzen. Es wird der wahrscheinliche Wert für die Dimensionen des Wasserstoffatoms gefolgert. Ferner wird gezeigt, dass an demselben Kohlenstoffatom disubstituierte Cyclohexane nicht zur Dehydrierungskatalyse fähig sind, ebensowenig wie trans-disubstituierte. Die Aktivierungsenergie von hydrocyclischen Verbindungen mit kondensierten Cyclen hängt nicht von der Anzahl der Cyclen in Gegenwart eines und desselben Katalysators, sondern nur von der chemischen Natur des letzteren ab.

Auf gleicher Grundlage werden Schemata der nichtumkehrbaren und der Hydrierungskatalyse aufgestellt, gleichfalls solche der Zersplitterung hydrocyclischer Verbindungen, alle in Übereinstimmung mit den Experimenten.

Es wird die Frage nach der Natur der aktiven katalytischen Zentren diskutiert; diese sind nicht besonders locker gebundene Atome, sondern befinden sich im Gegenteil in dichtester Packung auf Elementarflächen. Diese letzteren werden mit den Kristallisationskeimen identifiziert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zum Schluss möchte ich meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. N. D. Zelinsky, für sein stetes liebenswürdiges Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Moskau, Laborat. f. organ. Chemie d. I. Staatsuniversität.

Über die Beschaffenheit der Interferenzlinien bei Röntgenaufnahmen an vielkristallinem Material.

II. Mitteilung[1]).

Von

H. Möller und A. Reis.

(Aus der Röntgenabteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 1. 29.)

Der Einfluss der wirksamen Brennfleckbreite auf die Beschaffenheit der Interferenzlinien wird untersucht, indem die Intensitätsverteilung in der Linie aus Querschnittsgestaltung und Absorption des Präparats und aus der Verteilung der Primärintensität über die Brennfleckbreite abgeleitet wird. Die Ergebnisse werden für die wichtigsten Fälle zahlenmässig dargelegt.

Im zweiten Teile (S. 332) werden für die Praxis der Interferenzaufnahmen Schlüsse gezogen, welche die Intensität, Breite und Reproduzierbarkeit der Spektrallinien, sowie die Präzisionsbestimmung von Netzebenenabständen und von Linienverbreiterung betreffen. Neben der üblichen Adjustierung des Präparats als Zylinder mit Vollgehalt werden insbesondere der Zylinder mit vermindertem Gehalt, der dünne Belag auf dünnem Glasfaden, der dünne Belag auf ebenem Filmstreifen und die dicke ebene Wand besprochen; die günstigsten Stäbchendurchmesser werden berechnet.

Verzeichnis der Tabellen.

Verzeichnis der Figuren.

[1]) I. Mitteilung siehe Z. physikal. Chem. **139**, 425. 1928.

Die Untersuchung in der I. Mitteilung über den Einfluss von Querschnittsgestaltung und Absorption des Stäbchens auf die Beschaffenheit der Interferenzlinien ist unter der Voraussetzung geführt worden, dass die Primärstrahlung parallel gerichtet ist, also verschwindende Divergenz besitzt. In der vorliegenden Mitteilung wird die Untersuchung auf den Einfluss der wirksamen Brennfleckbreite und der Intensitätsverteilung über die Brennfleckbreite ausgedehnt.

Das Zusammenwirken von Stäbchenquerschnitt und wirksamer Brennfleckbreite verlangt eine besondere Betrachtung. Lassen wir nämlich die wirksame Brennfleckbreite gegen Null konvergieren, so nähern wir uns keineswegs der Divergenz Null[1]); die Linienbreite, die wir für verschwindende Brennfleckbreite erhalten, (die „Querschnittsbreite"), ist nicht gleich der wirksamen Breite des Stäbchenquerschnitts in der Abbeugungsrichtung, sondern hängt vom Abbeugungswinkel, von der Gestaltung des wirksamen Querschnitts und von dem Quotienten aus Filmradius ϱ und Distanz Primärstrahlblende—Präparat Z[2]) im allgemeinen in verwickelter Weise ab. Im Falle eines dünnen ebenen Filmpräparats von der Breite a, dessen Lot mit dem Primärstrahl den Winkel χ einschliesst (Zählung von χ im gleichen Drehsinne wie von $2\,\vartheta$), ergibt sich die „Querschnittsbreite" zu

$$\varrho\omega + a\cos(2\,\vartheta - \chi) = a\left[\frac{\varrho}{Z}\cos\chi + \cos(2\,\vartheta - \chi)\right];$$

zur Erläuterung diene Fig. 1, worin $a = AB$, $\varrho = AE$, $Z = AM$, $AD \parallel BC$ und ω der Winkel, in dem a von der Primärstrahlblende gesehen wird[3]).

Die Neigung χ_1, für die bei Konstanthaltung der übrigen Grössen ein Höchstwert der „Querschnittsbreite" zustande kommt, findet man aus der Beziehung

$$\frac{\varrho}{Z}\sin\chi_1 = \sin(2\,\vartheta - \chi_1)\,.$$

[1]) Der Realisierung einer Primärstrahlung von verschwindender Divergenz könnte man sich nur durch eine Art Buckyblende mit parallelen Schlitzen von äusserst schmaler Öffnung nähern.

[2]) Dabei ist vorausgesetzt, dass die wirksame Begrenzung der Brennfleckbreite durch die Blende erfolgt; wird hingegen mit einer schmalen Brennfleckprojektion ohne wirksame Breitenausblendung gearbeitet, so ist für Z die Distanz Brennfleck—Präparat einzusetzen. Ebenso bedeutet in Fig. 2 MN die wirksame Breite der voll ausgeleuchteten Blende, bzw. die wirksame Breite des Brennflecks.

[3]) Der Winkel ω und später der Winkel δ werden nicht im Gradmass, sondern im Bogenmass des Einheitskreises gezählt.

Tabelle 1. Querschnittsbreite der Linien für den Zylinder.

2ϑ	$\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}25$		$\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5$		$\frac{\varrho}{Z} = 1$	
Grad	χ_1 Grad	$\frac{q}{2r}$	χ_1 Grad	$\frac{q}{2r}$	χ_1 Grad	$\frac{q}{2r}$
0	0	1·250	0	1·500	0	2·000
10	8·0	1·247	6·7	1·496	5	1·992
30	24·2	1·223	20·1	1·455	15	1·932
60	49·1	1·146	40·9	1·323	30	1·732
90	75·9	1·030	63·5	1·118	45	1·414
120	106·1	0·902	90·0	0·866	60	1·000
150	140·8	0·769	126·2	0·619	75	0·518
180	180·0	0·750	180·0	0·500	90	0·000



Fig. 1. Linienbreite für verschwindende Brennfleckbreite.
Fig. 2. Gesamtbreite der reellen Linie.

Für den Zylinder mit $\frac{r}{d_e} < 1$ gelten die gleichen Formeln, wenn wir $2r = a$ setzen; χ_1 gibt die Lage des Durchmessers an, der die

grösste Linienbreite — gleichzeitig jene des ganzen Zylinders — liefert. In Tabelle 1 ist für die praktisch wichtigsten Fälle $\left(\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}25, \frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5\right.$ und $\left.\frac{\varrho}{Z} = 1\right)$ und für eine Reihe von Werten $2\,\vartheta$ der Winkel χ_1 und das zugehörige Verhältnis $\frac{q}{2\,r}$ der „Querschnittsbreite" zum Zylinderdurchmesser berechnet.

Für andere Formen des wirksamen Querschnitts wird sinngemäss verfahren.

Umgekehrt würde bei verschwindenden Abmessungen des Querschnitts die Linienbreite ausschliesslich durch den Winkel δ bedingt sein, in dem die wirksame Brennfleckbreite MN von einem Punkt A des Präparats gesehen wird; für den Filmradius ϱ beträgt dann die Linienbreite $\varrho\,\delta$ („Öffnungsbreite", in Fig. 2 gleich EF).

Tatsächlich bleiben notwendigerweise sowohl die wirksame Brennfleckbreite des Primärstrahls als auch die Abmessungen des Querschnitts endlich und müssen in Rechnung gestellt werden, wenn wir Linienbreite und Intensitätsverteilung in der Linie untersuchen.

Die Gesamtbreite einer reellen Linie setzt sich — wie in Fig. 2 veranschaulicht ist — additiv zusammen aus „Querschnittsbreite" und „Öffnungsbreite". Fig. 2 hat allgemeine Geltung, wenn AB jene Querschnittsstrecke darstellt, welche die grösste „Querschnittsbreite" liefert.

Um die Intensitätsverteilung in der reellen Linie zu ermitteln, können wir nicht wie bei der Gesamtbreite mit der Untersuchung für verschwindende Brennfleckbreite beginnen, denn diese würde sich äusserst umständlich gestalten[1]). Wir müssen vielmehr von der Intensitätsverteilung für verschwindende Divergenz ausgehen und untersuchen, wie sich die „Linienbilder für verschwindende Divergenz"[2]) superponieren, wenn wir die Richtung der parallelen Primärstrahlung über den wirksamen Winkelbereich wandern lassen.

---

[1]) Aus einem Punkte des Präparatquerschnitts würden Interferenzstrahlen, die verschieden lange Wege zurückgelegt haben, divergent austreten, entsprechend der Breite, in welcher der wirksame Querschnitt des Präparats vom Brennfleck gesehen wird. Auf dem Film würden sich umgekehrt Interferenzstrahlen überlagern, deren Austrittspunkte aus dem Präparatquerschnitt nicht zusammenfallen.

[2]) D. h. die für Parallelstrahlung berechneten (i, p)-Diagramme, von denen z. B. für den Zylinder in den Fig. 6 bis 12 der I. Mitteilung einige wiedergegeben sind.

Wir betrachten zunächst einen besonders einfachen Grenzfall, indem wir den Abbeugungswinkel gleich Null setzen; Querschnittsform und Absorption des Stäbchens wählen wir so, dass das „Linienbild für verschwindende Divergenz" in Fig. 3a die einfache Form L_3EBR_3 annimmt. Wie in Fig. 2 bedeutet δ den Winkel, unter dem die wirksame Brennfleckbreite vom Stäbchen, ω den Winkel, unter dem die Stäbchenbreite von der Brennfleckbegrenzung aus gesehen wird. Fig. 3a behandelt den Fall $\delta > \omega$. Die von den Brennfleck-

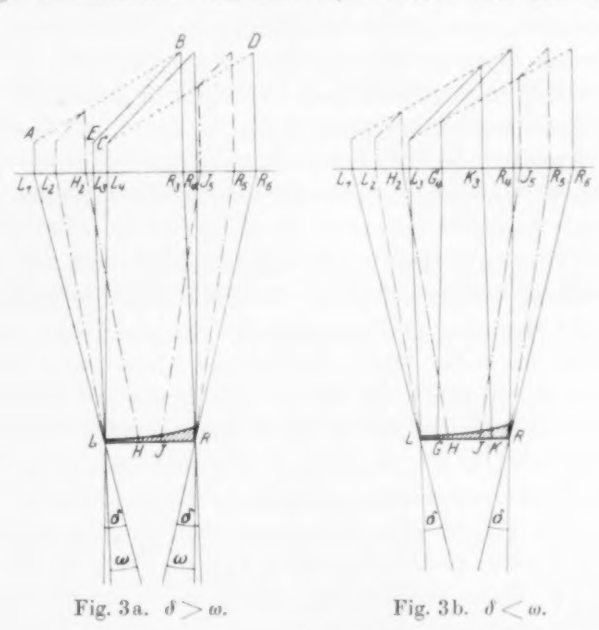


Fig. 3a. $\delta > \omega$. Fig. 3b. $\delta < \omega$.

Entstehung der unvollständigen Linienbilder.

rändern ausgehenden Primärstrahlrichtungen rufen von dem linken Endpunkt L des Stäbchens Interferenzbilder in L_1 und L_4, von dem rechten Endpunkt R Interferenzbilder in R_3 und R_6 hervor. Parallel zu LL_4 ist RR_4, parallel zu RR_3 ist LL_3 gezogen. Nur in dem Winkelbereich $L_3LL_4 = R_3RR_4 = \delta - \omega$ kann parallele Primärstrahlung vom Brennfleck ausgehend die ganze Stäbchenbreite LR gleichzeitig treffen. In den ausserhalb dieses Bereichs liegenden Richtungen wird nur ein Teil von LR getroffen, z. B. in der Richtung LL_2 nur das Stück LH, in der Richtung RR_5 nur das Stück JR; für die Richtungen LL_1 und RR_6 ist das getroffene Stück von LR auf die Punkte L und R

zusammengeschrumpft. Die Verschiebung der einen Grenze des „Linienbildes" ist in Fig. 3a durch die beiden gestrichelten Linien AB und CD angedeutet.

Fig. 3b behandelt den Fall $\delta < \omega$. Hier ist der Winkelbereich $\delta - \omega$ negativ, d. h. es gibt keine Richtung paralleler Primärstrahlung, die das Stäbchen in der ganzen Breite LR gleichzeitig trifft. Der Punkt L wird nur in dem Winkelbereich L_1LL_3 angeleuchtet; in der Richtung LL_3 ist jedoch die Primärstrahlung begrenzt durch die Strahlen LL_3 und KK_3, der Stäbchenteil KR erhält in dieser Richtung keine Primärstrahlung. Um R anzuleuchten, müssen wir die Primärstrahlrichtung bis RR_4 wandern lassen; dann ist jedoch der linke Rand des Primärstrahls bei GG_4 angekommen und das Stück LG liegt im Dunkeln. Dementsprechend erscheinen hier die „Linienbilder" für alle Einstrahlungsrichtungen unvollständig.

Das Verhältnis der maximalen Intensität zur Linienbreite ermitteln wir zunächst für den Fall, dass die Intensität des Primärstrahls über den Öffnungswinkel δ konstant ist. Dann wird die Intensität an jeder Stelle der reellen Linie proportional dem Flächenstück der (i, p)-Kurve, das bei Wanderung der Einstrahlungsrichtung über den Winkelbereich der Primärstrahlung über die Stelle hinweggeführt wird[1]). Um die gesamte Abbeugungsleistung des Querschnitts für die Linienintensität wirksam zu machen, müssen wir daher den Winkel δ in Fig. 3a (den Öffnungswinkel) so gross machen, dass $\varrho(\delta - \omega) = LR$ wird; gleichzeitig rückt L_4 nach rechts bis R_3. Solange $\varrho(\delta - \omega) < LR$, bleibt ein Teil des „Linienbildes für verschwindende Divergenz" für die Intensität wirkungslos. Umgekehrt ist eine Steigerung von δ über den Wert $\omega + \dfrac{LR}{\varrho}$ hinaus für die Intensitätssteigerung nutzlos und bewirkt lediglich eine Verbreiterung der reellen Linie.

Für kleine Abbeugungswinkel sind die Verhältnisse ähnlich wie für $2\vartheta = 0$; für andere Werte von 2ϑ ist die Lage weniger einfach. Für jeden Fall von Stäbchenquerschnitt und Abbeugungswinkel gibt es einen bestimmten Öffnungswinkel δ, dessen Durchwanderung gerade die ganze (i, p)-Kurve an einer Stelle des Films vorüberziehen

[1]) Infolgedessen ist bei hinreichender Öffnungsbreite die maximale Intensität der reellen Linie proportional dem Flächeninhalt der (i, p)-Kurve, der in der I. Mitteilung für die wichtigsten Fälle berechnet wurde.

lässt[1]). Sind die Ordinaten i über die ganze (i, p)-Kurve nicht allzu verschieden, so wird das optimale Verhältnis von maximaler Intensität und Linienbreite bei diesem Betrag von δ erreicht werden. Fällt die (i, p)-Kurve an einem oder an beiden Rändern derart ab, dass über einen erheblichen p-Bereich relativ kleine i-Werte durchlaufen werden, dann liegt der optimale δ-Wert bei einem kleineren Betrage, weil die Verwertung der Flächenstücke mit niedrigen i-Ordinaten die Verbreiterung der Linie durch den erhöhten δ-Wert nicht aufwiegt. Fällt andererseits die Intensität der Primärstrahlung von verschwindender Divergenz an den Brennfleckrändern ab[2]), so liegt der optimale δ-Wert im allgemeinen etwas höher, weil die Randstrahlen, die nicht mehr voll mitwirken, an der Hervorbringung der Linienränder häufig in hervorragendem Masse beteiligt sind[3]). Der optimale δ-Wert kann in einer Debye-Scherrer-Aufnahme für verschiedene Abbeugungswinkel verschieden ausfallen, wenn sich die wirksame Breite der (i, p)-Kurve mit dem Abbeugungswinkel ändert.

Bei gegebenem Werte von δ kann man umgekehrt die günstigsten Abmessungen des Stäbchens aufsuchen; für einen Zylinder, dessen $\frac{r}{d_e}$ nicht wesentlich grösser ist als 1, ist der günstigste Durchmesser für alle Abbeugungswinkel praktisch der gleiche. Es gilt mit grosser Annäherung

$$2\,r = b\,\frac{\varrho}{Z+\varrho}\,,$$

wenn b die Breite der Blende oder der Brennfleckprojektion bedeutet. In Tabelle 2 sind die günstigsten Werte für $2\,r$ zusammengestellt; b ist mit 1 mm angenommen worden, für Z und ϱ sind Werte eingesetzt, die den am häufigsten benutzten nahekommen.

Die günstigsten Werte von $2r$ bewegen sich zwischen $^1/_6$ mm und $^2/_3$ mm, bei dem sehr häufig verwendeten Filmradius 30 mm nur zwischen $^1/_6$ mm und $^1/_3$ mm. Es zeigt sich also, dass es vorteilhaft ist, die Präparate in Form von sehr dünnen Fäden von kreisförmigem Querschnitt anzuwenden.

---

[1]) Für den Kreiszylinder lautet die Bedingung (vorausgesetzt, dass $\frac{r}{d_e}$ klein genug ist, um den ganzen Stäbchenquerschnitt zu Wirkung gelangen zu lassen) für alle Abbeugungswinkel $\delta = 2\,r\left(\frac{1}{\varrho}+\frac{1}{Z}\right)$. [2]) Z. B. bei Ausblendung der Brennfleckbreite durch eine Kreisblende. [3]) Bei Abbeugungswinkeln nahe an $2\,\vartheta = 90°$ wird dies in den meisten Fällen anders sein.

Tabelle 2. **Erwünschte Zylinderdurchmesser** $2r = b \cdot \frac{\varrho}{Z+\varrho}$ für $\frac{r}{d_e} \leqq 1$ und $b = 1$ mm[1]).

Z	Filmradius ϱ in Millimetern			
mm	30	60	90	120
60	0·33	0·50	0·60	0·67
90	0·25	0·40	0·50	0·57
120	0·20	0·33	0·43	0·50
150	0·17	0·29	0·38	0·45

Die Intensitätsverteilung in der reellen Linie kann gemäss den Fig. 3a und 3b konstruiert werden, wenn das „Linienbild für verschwindende Divergenz" und die Intensitätsverteilung über die Brennfleckbreite bekannt sind. Die Konstruktion wird ausgeführt durch Superposition von „Linienbildern für verschwindende Divergenz". Wir lassen die parallele Primärstrahlung über den Bereich der Öffnungsbreite wandern; dabei ändert sich im allgemeinen das „Linienbild für verschwindende Divergenz" merklich. Wir zeichnen nun das „Linienbild für verschwindende Divergenz" in kleinen Winkelabständen ξ jeweils an der Stelle auf, an der es auf dem Film entworfen wird. An jedem Punkt des Films ist dann eine Intensität wirksam, die der Summe der Ordinaten in den einzelnen Linienbildern für verschwindende Divergenz an dem betreffenden Punkte, sowie dem Winkelbetrag ξ proportional ist. Von der Wahl des Winkels ξ ist das Ergebnis praktisch unabhängig, sofern ξ hinreichend klein ist gegen die Querschnittsbreite.

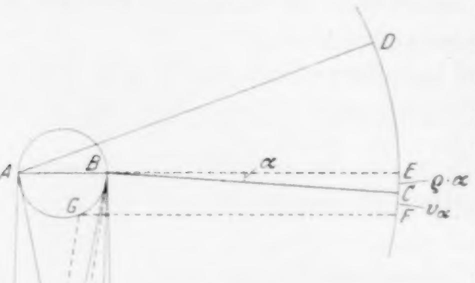


Fig. 4. Strahlengang bei der Superposition der Linienbilder.

[1]) Der Linienzug im Zickzack trennt die Felder mit $Z > \varrho$, die mit einem im Vollkreise angeordneten Zylinderfilm realisiert werden können, von den Feldern mit $Z \leqq \varrho$, für die nur Teilaufnahmen des Interferenzbildes möglich sind.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Durchführung der Konstruktion bei zylindrischem Präparatquerschnitt.

Bei der Konstruktion müssen wir für jede Richtung im Primärstrahl sowohl das zugehörige „Linienbild für verschwindende Divergenz" als auch seine Lage auf dem Film berücksichtigen. Über die letztere unterrichten wir uns an Hand der Fig. 4. Der wirksame Winkelbereich der Richtungen im Primärstrahl wird begrenzt rechts durch MB, links durch NA; die entsprechenden Filmstellen seien C und D. Der Abstand CD ergibt sich zu

$$2\,r\left(\frac{\varrho}{Z} + \cos 2\,\vartheta\right) + \varrho\delta\,.$$

Lassen wir die Primärstrahlrichtung, von MB ausgehend, um den Winkel α nach links in die Lage MG wandern, so dreht sich der von Punkt B ausgehende Interferenzstrahl ebenfalls um den Winkel α nach links in die Richtung BE; der rechte Rand des „Linienbildes für verschwindende Divergenz" verschiebt sich um die Strecke V_α vom Punkt C nach F, da nunmehr GF die rechte Grenze des Interferenzstrahlenbündels darstellt. Wir finden die Verschiebung V_α aus der Beziehung

$$V_\alpha = \overline{CF} = \overline{CE} - \overline{EF} = \varrho \cdot \alpha - \overline{EF}.$$

Die Ausführung der Rechnung ergibt für den Bereich

$$0 \leqq \alpha \leqq \frac{r}{Z}\,(1 - \cos 2\,\vartheta)$$

$$V_\alpha = Z\,\alpha\left\{\frac{\varrho}{Z} + \cos 2\,\vartheta - \sin 2\,\vartheta\sqrt{\frac{2\,r}{Z\,\alpha} - 1}\right\}$$

und für den Bereich $\frac{r}{Z}\,(1 - \cos 2\,\vartheta) \leqq \alpha \leqq \frac{2\,r}{Z}$

$$V_\alpha = \varrho\,\alpha - r\,(1 - \cos 2\,\vartheta).$$

Die gleichen Formeln gelten in den entsprechenden Winkelbereichen für die linke Grenze des „Linienbildes für verschwindende Divergenz", wenn wir α von NA nach rechts und V_α von D nach rechts zählen.

In Tabelle 3 ist an einem Beispiel die Änderung von V_α mit α für einige Abbeugungswinkel dargestellt. Man erkennt, wie auch aus Fig. 4 hervorgeht, dass V_α bei kleinem α zunächst negativ ist, d. h. dass bei einer Drehung der Einstrahlungsrichtung nach links die Grenze des „Linienbildes für verschwindende Divergenz" sich nach rechts verschiebt. Der grösste negative Wert V_{α_1} wird erreicht, wenn

$$\alpha = \alpha_1 = \frac{r}{Z}\,(1 - \cos \chi_1)$$

wird (vgl. S. 318). Die Werte V_{α_1} sind in Tabelle 3 ebenfalls verzeichnet. Erst wenn $\alpha > \alpha_1$, erfolgen Drehung der Primärstrahlrichtung und Verschiebung des entsprechenden Linienbildrandes gleichsinnig.

Tabelle 3. Verschiebung des Linienbildrandes mit der Primärstrahlrichtung.

α im Bogenmass	V_α in mm für $r = 0{\cdot}3$ mm; $\frac{r}{Z} = 0{\cdot}005$; $\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5$			
	$2\,\vartheta = 60^\circ$	$2\,\vartheta = 90^\circ$	$2\,\vartheta = 120^\circ$	$2\,\vartheta = 150^\circ$
0·0025	— 0·075	— 0·110	— 0·225	— 0·185
0·0050	0·000	— 0·150	— 0·260	— 0·260
0·0075	+ 0·075	— 0·075	— 0·225	— 0·294
0·0100	+ 0·150	0·000	— 0·150	— 0·219
α_1	— 0·098	— 0·185	— 0·260	— 0·295

Wir können nunmehr, von den Punkten C und D ausgehend, die von den beiden Randstrahlen des Primärstrahlbündels entworfen werden, die Konstruktion durchführen. Dabei ist noch zu beachten, dass in den beiden Bereichen BMA und NAB die „Linienbilder für verschwindende Divergenz“ sämtlich unvollständig sind, da das Präparat nur teilweise beleuchtet wird. Die Breite b des „Linienbildes für verschwindende Divergenz“ wird durch folgende Formeln gegeben:

Im α-Bereiche

$$0 \leqq \alpha \leqq \frac{r}{Z}(1 - \cos 2\,\vartheta) \quad \text{ist} \quad b = 2 \sin 2\,\vartheta \sqrt{Z\alpha\,(2\,r - Z\alpha)}.$$

Im α-Bereiche

$$\frac{r}{Z}(1 - \cos 2\,\vartheta) \leqq \alpha \leqq \frac{r}{Z}(1 + \cos 2\,\vartheta)$$

ist $$b = r\,(1 - \cos 2\,\vartheta) + Z\alpha \cos 2\,\vartheta + \sin 2\,\vartheta \sqrt{Z\alpha\,(2\,r - Z\alpha}.$$

Im α-Bereiche

$$\frac{r}{Z}(1 + \cos 2\,\vartheta) \leqq \alpha \leqq \frac{2\,r}{Z} \quad \text{ist} \quad b = 2\,r.$$

Für Abbeugungswinkel, die nicht nahe an 0° oder an 180° liegen, ist auch bei konstanter Verteilung der Primärintensität über die Öffnungsbreite ausser der Breite auch die Form des „Linienbildes für verschwindende Divergenz“ von der Einstrahlungsrichtung stark abhängig; wir veranschaulichen diese Abhängigkeit in Fig. 5. Das Präparat wird im Bereich zwischen den Primärstrahlen P_1 und P_2 von paralleler Primärstrahlung getroffen. Das „Linienbild für verschwin-

dende Divergenz" hat in dem dargestellten Falle die volle Breite $2r$; es stimmt jedoch nur im Bereich zwischen den Sekundärstrahlen S_1 und S_2, sowie zwischen S_5 und S_6 mit dem bei voller Präparatbeleuchtung resultierenden Linienbild überein. Im Bereich S_2 bis S_4 haben die Interferenzstrahlen auf der Austrittsseite ein unbeleuchtetes Zylindersegment zu durchlaufen, im Bereich S_3 bis S_5 bleibt auf der Rückseite ein Segment unbeleuchtet. Den beiden Bereichen ist das Stück S_3 bis S_4, in dem beide Umstände gleichzeitig wirken, gemeinsam. Entsprechend dieser Überlegung ist für jede Primärstrahlrichtung α in den beiden Randbereichen das (i, p)-Diagramm besonders zu berechnen.

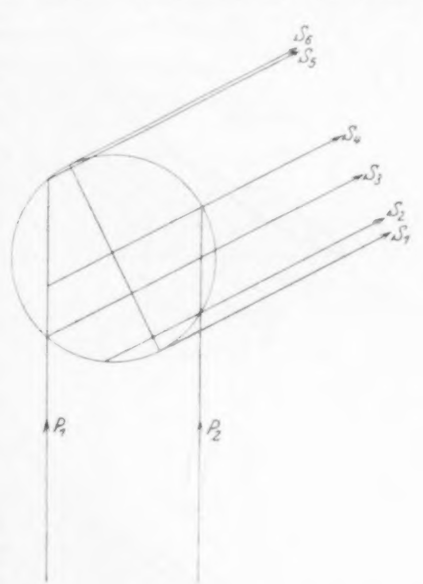


Fig. 5. Strahlengang bei unvollständiger Ausleuchtung des Stäbchens.

Einfacher liegen die Verhältnisse im Winkelbereich $PNB = \delta - \frac{2r}{Z}$ (siehe Fig. 4, wo $PB \| MA$); in diesen Richtungen wird das ganze Präparat von paralleler Primärstrahlung getroffen[1]). Hier sind also alle „Linienbilder für verschwindende Divergenz" vollständig und bei konstanter Verteilung der Primärintensität über die Öffnungsbreite auch gleich[2]); einer Drehung der Primärstrahlrichtung um den Winkel ξ entspricht auf dem Film eine gleichsinnige Verschiebung des „Linienbildes für verschwindende Divergenz" um die Strecke $\varrho \cdot \xi$.

In den Fig. 7a, b, c, d, e[3]) ist die beschriebene Konstruktion für das Beispiel $2\vartheta = 60°$, $r = d_e = 0{\cdot}3$ mm, $\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5$, $\frac{r}{Z} = 0{\cdot}005$ für ver-

[1]) Für den Fall $\delta < \frac{2r}{Z}$ wird dieser Bereich negativ, d. h. die Linienbilder für verschwindende Divergenz der beiden äusseren Bereiche überdecken einander zum Teil (vgl. Fig. 7e). Die Formeln für die Breite b der Linienbilder gelten hier unverändert nur solange $\alpha \leqq \delta$. Für $\alpha > \delta$ ist der Zusammenhang zwischen b und α verwickelter. [2]) Bei inkonstanter Verteilung der Primärintensität muss natürlich auch hier für jede Primärstrahlrichtung das (i, p)-Diagramm besonders berechnet werden (vgl. Fig. 7a, b, c, d).



Fig. 6a. Fig. 6b.

Fig. 6a und b. Verteilung der Primärintensität über die Brennfleckbreite.

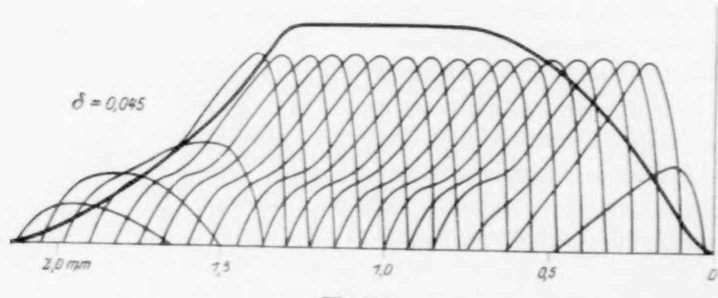


Fig. 7a.

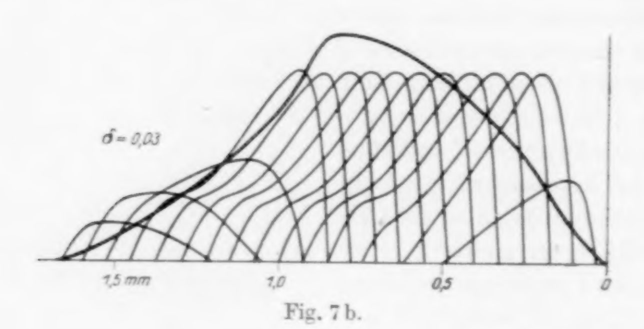


Fig. 7b.

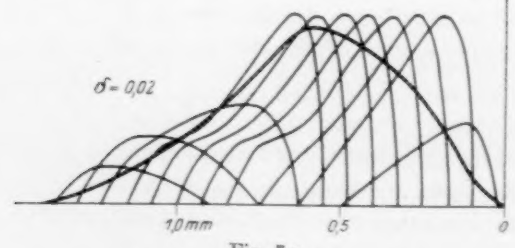


Fig. 7c.

Fig. 7a bis 7c. Superposition der Linienbilder.

(Primärintensität über die Brennfleckbreite konstant.)

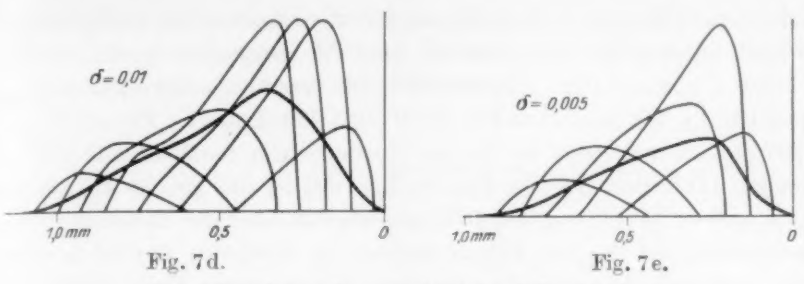


Fig. 7d. Fig. 7e.

Fig. 7d und 7e. Superposition der Linienbilder.
(Primärintensität über die Brennfleckbreite konstant.)

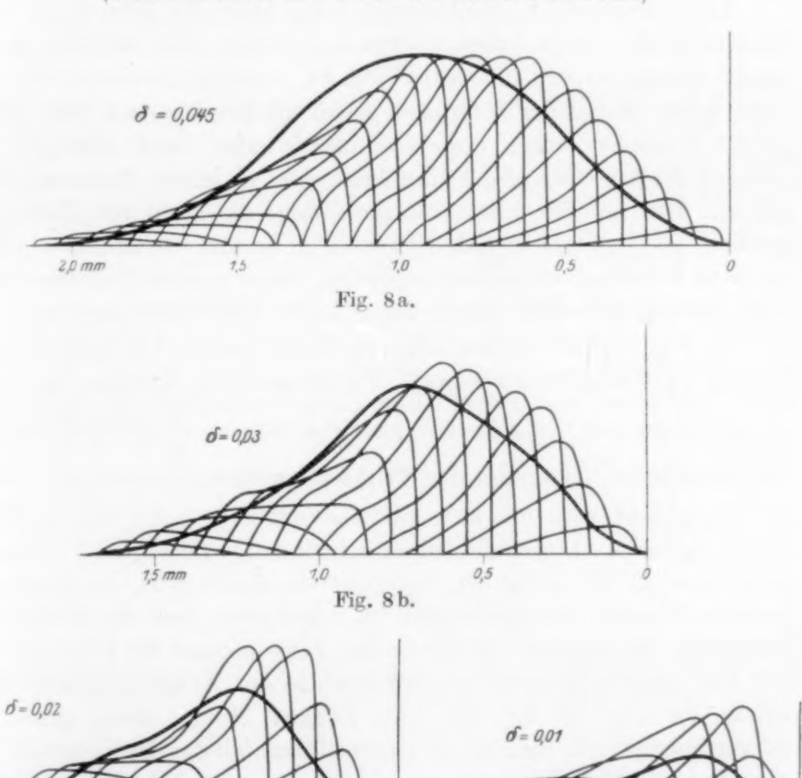


Fig. 8a.

Fig. 8b.

Fig. 8c. Fig. 8d.

Fig. 8a bis 8d. Superposition der Linienbilder.
(Primärintensität an den Brennfleckrändern linear abfallend.)

schiedene Öffnungswinkel durchgeführt, und zwar bei gleichmässiger Verteilung der Primärintensität über die Brennfleckbreite, entsprechend Fig. 6a. Die „Linienbilder für verschwindende Divergenz" wurden in Winkelabständen $\xi = 0{\cdot}0025$ konstruiert. Die stark ausgezogene Kurve stellt das bei der Superposition resultierende Bild der reellen Linie dar. In den Fig. 8a, b, c, d[1]) ist das gleiche Beispiel für eine andere Verteilung der Primärintensität über die Brennfleckbreite behandelt, bei der die Intensität nur im mittleren Drittel konstant ist, während sie an beiden Rändern linear gegen Null abfällt, entsprechend Fig. 6b.

Die Fälle von Intensitätsverteilung über die Brennfleck- oder Blendenbreite, die praktisch vorkommen, entsprechen annähernd entweder der konstanten Intensität (Fig. 6a, realisiert durch Spaltblende) oder einem Abfall der Intensität gegen die Ränder nach dem Sinusgesetz (realisiert durch enge Lochblende oder durch schräges Anvisieren des kreisförmigen Brennflecks ohne wirksame Breitenausblendung). Die letztere Intensitätsverteilung, die wohl am häufigsten vorkommt, liegt zwischen den Fällen Fig. 6a und 6b, und zwar näher an dem letzteren; ihre Wirkungsweise, deren exakte Durchrechnung sehr umständlich wäre, kann daher leicht abgeschätzt werden.

In Fig. 9a und 9b sind die erhaltenen reellen Linienbilder noch einmal übereinander gezeichnet. Fig. 10 gibt das Ergebnis der Konstruktion für den Fall $2\vartheta = 10°$, $r = 2\,d_e = 0{\cdot}3$ mm, $\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5$, $\frac{r}{Z} = 0{\cdot}005$ bei konstanter Verteilung der Primärintensität.

Vergleicht man die Intensitätsverteilung in der reellen Linie mit dem „Linienbild für verschwindende Divergenz", so findet man, dass die Wirkung der Superposition dahin geht, die maximale Intensität gegen die Linienmitte zu verschieben und Steilabfälle der Intensität abzuflachen. In der reellen Linie kommt die Unsymmetrie der Intensitätsverteilung hauptsächlich in der Krümmung zum Ausdruck, die z. B. in Fig. 9a rechts konkav, links konvex gegen die Abszissenachse ist. In Fig. 9b (Intensitätsabfall des Primärstrahls an den Brennfleckrändern) ist auch diese Unsymmetrie stark zurückgedrängt[2]). Bei hinreichender Brennfleckbreite findet also eine Nivellie-

[1]) Die unvollständigen Linienbilder der Fig. 7 und 8 sind nur angenähert berechnet worden. [2]) Die Abweichung in der Lage zwischen reeller und theoretischer Linienmitte bleibt, wie Fig. 9b zeigt, bestehen.

rung statt, zufolge deren die Intensitätsverteilungskurven in den reellen Linien bedeutend kleinere Unterschiede aufweisen als die „Linienbilder für verschwindende Divergenz".

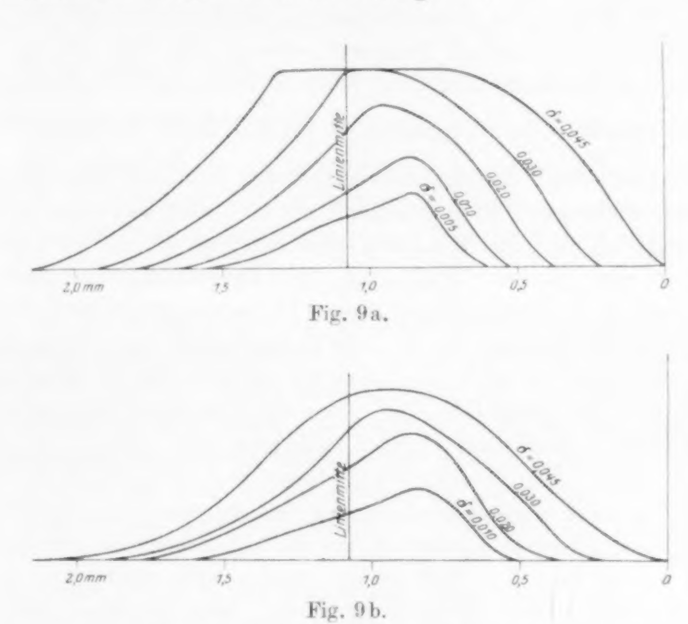


Fig. 9a.

Fig. 9b.

Fig. 9a und 9b. Intensitätsverteilung in der reellen Linie für mehrere Brennfleckbreiten bei $2\vartheta = 60°$.

(Zylindrisches Stäbchen; $r = d_e = 0{\cdot}3$ mm; $\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5$; $\frac{r}{Z} = 0{\cdot}005$.)

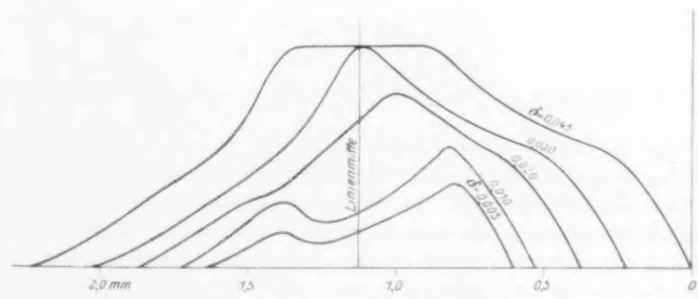


Fig. 10. Intensitätsverteilung in der reellen Linie für mehrere Brennfleckbreiten bei $2\vartheta = 10°$.

(Zylindrisches Stäbchen; $r = 2d_e = 0{\cdot}3$ mm; $\frac{\varrho}{Z} = 0{\cdot}5$; $\frac{r}{Z} = 0{\cdot}005$.)

Folgerungen für die Praxis der Interferenzaufnahmen.

1. Das Verhältnis zwischen Querschnittsabmessungen und reziprokem Absorptionskoeffizienten.

Der Einfluss dieses Verhältnisses auf die Beschaffenheit der Interferenzlinien ist ausführlich dargelegt worden; für viele Zwecke ist es — wie aus der I. Mitteilung, Fig. 7 bis 12, hervorgeht — sehr vorteilhaft, beispielsweise dem Verhältnis $\frac{r}{d_e}$ beim Zylinder bestimmte Werte, insbesondere solche in der Grössenordnung 1, zu erteilen. In vielen praktisch wichtigen Fällen begegnen wir nun sehr kleinen d_e-Werten; so beträgt d_e für die K-Linien des Kupfers in $Al < 0{\cdot}1$ mm, in $Ag < 0{\cdot}01$ mm, in $Pb < 0{\cdot}001$ mm. Die Herstellung von Stäbchenquerschnitten in Abmessungen dieser Grössenordnung kommt schon aus praktischen Gründen meist nicht in Betracht[1]); ausserdem würden sich Linien von sehr geringer Intensität ergeben (vgl. S. 334). Es besteht daher das Bedürfnis, den Absorptionskoeffizienten nach dem jeweiligen Bedürfnis abzuschwächen.

Die Wahl der Wellenlänge bietet nur wenig Freiheit; für die Erzeugung harter monochromatischer Röntgenstrahlung sind die Bedingungen ungünstig, ausserdem ist das Absinken der Abbeugungswinkel — die mit der Wellenlänge gesetzmässig verknüpft sind — in den meisten Fällen durchaus nachteilig. Man tut daher besser, auf die Wahl der Wellenlänge nach ihrem Absorptionskoeffizienten zu verzichten[2]) und die Wellenlänge durch die gewünschten Abbeugungswinkel und durch die geeignetsten Antikathodenmaterialien bestimmen zu lassen.

Für die beliebige Abschwächung der Absorption bei gegebener Kristallart ist die Verdünnung das einzig wirksame Verfahren. Das Verdünnungsmittel soll in der benötigten Schichtdicke weder merkliche Absorption[3]), noch störende eigene Interferenzlinien zeigen.

[1]) Nur das Drahtziehen bei duktilen Metallen liefert hinreichend gleichmässig zylindrische Präparate bis zu ziemlich kleinen Durchmessern.

[2]) Nur jene Wellenlängen, die in dem untersuchten Präparat intensive diffuse Sekundärstrahlung erzeugen, müssen vermieden werden.

[3]) Für Cu-K-Strahlung und normale Stäbchendicke werden organische Substanzen benötigt, die kein schwereres Atom als O enthalten; auf Vermeidung des Schmelzens infolge Erwärmung durch den Primärstrahl ist zu achten. Ähnlich wie die Einbettung in ein massives Stäbchen aus schwach absorbierendem Material wirkt die Verteilung des untersuchten Pulvers auf ein feines Gerüst, das z. B. einen zylindrischen Raum hinlänglich engmaschig erfüllt. Dieser Kunstgriff ist von

Natürlich bleibt bei der Verdünnung $c \cdot d_e$ — der Quotient aus Abbeugungs- und Absorptionskoeffizient — konstant. Wenn wir z. B. einem Kreiszylinder bei konstanter Höhe und konstantem Gehalt an Kristallpulver wachsende (kreisförmige) Querschnitte erteilen („aufblasen"), so wächst d_e proportional r^2, und $\frac{r}{d_e}$ nimmt im gleichen Verhältnis ab, in dem r ansteigt. Solange $\frac{r}{d_e} > 1$, werden mit wachsendem r die Ordinaten der (i, p)-Kurve wenig sinken und der Flächeninhalt der (i, p)-Kurve wird bedeutend zunehmen; zugleich kann die Intensität der reellen Linie weitgehend gesteigert werden.

2. Die Linienbreite.

Es wurde gezeigt, dass die Linienbreite von Debye-Scherrer-Aufnahmen — im Gegensatz zu den spektroskopischen Methoden für das sichtbare Licht — durch die Abmessungen von zwei Stellen des Spektralapparats bestimmt wird, nämlich durch Öffnungsbreite und Querschnittsbreite. Infolgedessen wächst (auch bei schmalen Spektrallinien) die maximale Intensität der reellen Linie ceteris paribus mit der Öffnungs- und Querschnittsbreite. Wird also die Querschnittsbreite des Präparats durch Verdünnung und die Öffnungsbreite des Primärstrahls durch Verbreiterung der (stets völlig ausgeleuchteten) Blende proportional erhöht, so müssen sowohl die Breite als auch die Intensität der reellen Linie im gleichen Verhältnis mitwachsen. Unter diesen Umständen kann die breitere Linie mit kürzerer Expositionszeit hervorgerufen werden; eine allgemeine quantitative Beziehung besteht jedoch nicht, vielmehr ist die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie von Einfluss.

Die Zulässigkeit der Intensitätssteigerung durch Linienverbreiterung findet ihre Grenze durch die Anforderung, die an die Auflösung der Interferenzaufnahme gestellt wird. Der zweckmässigsten Linienbreite sind anzupassen die Öffnungsbreite und die wirksamen Querschnittsbreiten für jene Bereiche von Abbeugungswinkeln, in denen höchste Intensität oder höchste Auflösung gefordert wird. Bei Übersichtsaufnahmen sollen alle Querschnittsabmessungen etwas kleiner sein als die gewünschte Linienbreite.

Küstner durch Einstäuben eines Wollfadens verwirklicht worden (Physikal. Ztschr. 23, 257. 1922); seine überraschende Beobachtung, dass sehr sparsame Bemessung der eingelagerten Pulvermenge die intensivsten Linien liefert, wird durch die Ergebnisse der I. Mitteilung erklärt.

3. Die Abbeugung am Zylinder.

Bei grossen Werten von $\frac{r}{d_e}$ ändern sich wirksame Querschnittsbreite und gesamte Abbeugungsleistung sehr stark mit dem Abbeugungswinkel. Der optimale δ-Wert nimmt daher für kleine Abbeugungswinkel sehr viel kleinere Werte an als für den übrigen Teil der Aufnahme; wählen wir δ gross, so verbreitern wir die Linien nahe dem Durchstosspunkt, ohne ihre Intensität zu steigern, wählen wir δ klein, so geben wir bei den stärker abgebeugten Linien Intensität preis, ohne an Schärfe zu gewinnen. Die Empfindlichkeit gegen Unvollkommenheiten der Querschnittsbegrenzung, und zwar sowohl in bezug auf unrunden Querschnitt als auf kleine örtliche Vorsprünge, steigert sich mit $\frac{r}{d_e}$ (vgl. I. Mitteilung, S. 432) und sinkt mit steigendem Abbeugungswinkel 2ϑ. Durch Bewegung des Präparats wird die Reproduzierbarkeit der Intensitäten weitgehend wieder hergestellt, die Genauigkeit in der Bestimmung der Abbeugungswinkel jedoch nur teilweise. Da die Bewegung der Präparate eine unerwünschte Komplikation der Apparatur darstellt und den Übelstand geringer Intensitäten für Linien nahe dem Durchstosspunkt unvermindert bestehen lässt, erscheint die Wahl eines geeigneten $\frac{r}{d_e}$ als überlegene Lösung der Aufgabe.

In besonders hohem Masse hängt die Intensitätsverteilung in der reellen Linie von der Öffnungsbreite bei jenen $\frac{r}{d_e}$-Werten ab, die für verschwindende Divergenz Doppellinien ergeben $\left(\frac{r}{d_e} = 2 \text{ bis } 3\right)$. Wie Fig. 10 zeigt, verschwindet bei wachsender Öffnungsbreite die Doppellinie; das Verhältnis von maximaler Intensität und Breite weist bei der optimalen Öffnungsbreite einen scharfen Höchstwert auf und fällt dann rasch ab. Man wird daher in diesem Falle das optimale δ, das gleichzeitig für alle anderen Abbeugungswinkel günstige Ergebnisse liefert, sorgfältig einhalten.

Bei $\frac{r}{d_e}$ nahe gleich 1, treten die Vorzüge des kreisförmigen Querschnitts erst voll hervor: für alle Abbeugungswinkel erhalten wir gleichmässige Linienbreiten, gleichmässige, hohe Abbeugungsleistungen, annähernd symmetrische Intensitätsverteilung in der Linie und Unempfindlichkeit gegen Abweichungen von der genauen Kreisform

des Querschnitts[1]). Daher ist auch für Präzisionsmessung der Abbeugungswinkel sowie für die Prüfung auf Linienverbreiterung der Zylinder mit $\frac{r}{d_e} = 1$ vorzüglich geeignet.

Für die Präzisionsmessung der Linienverbreiterung lässt sich auch die zylindrische Stabform mit unverdünntem Präparat gebrauchen, wenn man die Korrekturen, die wegen hoher Absorption des Präparats anzubringen sind, mit Hilfe eines Kunstgriffs durch empirische Eichung ermittelt. Einen Glasfaden von fehlerfrei kreisförmigem Querschnitt und passender Dicke (siehe Tabelle 2) überzieht man in sehr dünner Schicht einmal mit dem zu untersuchenden Pulver, ein zweites Mal (ohne Veränderung der Justierung auf der Cameraachse) mit einer Kontrollsubstanz von passender Absorption. Die Kontrolle der Methode durch Auswechslung des Belags mit dem gleichen Präparat zeigt, dass sich die Halbwertsbreite der Linien unschwer mit grosser Genauigkeit reproduzieren lässt; Linienverbreiterungen infolge kleiner Abmessungen der Einkristalle sind daher genau messbar.

Auch für die Präzisionsmessung von Abbeugungswinkeln kann der erwähnte Kunstgriff Verwendung finden, wenn die Zumischung der Kontrollsubstanz zum Präparat unerwünscht ist (z. B. bei linienreichen Interferenzbildern).

4. Die Abbeugung an der ebenen Platte.

Der Durchtritt durch die rechteckige Platte verlangt, wie in der I. Mitteilung gezeigt wurde, eine Plattendicke von der Grössenordnung d_e. Sind Breite und Dicke der Platte nicht allzu verschieden, so sind die Abbeugungsverhältnisse nicht sehr abweichend von jenen des Zylinders[2]); allerdings fallen die Kompromisse zwischen den ver-

[1]) Insbesondere im Falle der Adjustierung eines Präparats durch Einfüllen in zylindrische Röhrchen sollte man niemals versäumen, die Substanz durch Verdünnen mit einem unschädlichen Pulver auf passende Absorption zu bringen. Da die Röhrchen aus Glas und Quarz *Cu*- und *Fe*-*K*-Strahlung merklich absorbieren, werden die Randstrahlen beim Durchtreten durch die Wandung weitgehend geschwächt; umgekehrt lässt jedoch das Präparat bei starker Absorption und kleinen Abbeugungswinkeln nur die Randstrahlen durch, wie in der I. Mitteilung, Fig. 6, gezeigt wurde. Ebenso verlangen Röhrchen aus organischem Material ein günstiges $\frac{r}{d_e}$, damit nicht die unvermeidlichen Abweichungen von der Kreisform des Querschnitts in manchen Linien einen grossen Intensitätsausfall bewirken.

[2]) Die Berechnung der (i, p)-Kurven — der Linienbilder für verschwindende Divergenz — ist exakt durch Integration durchführbar; die Berücksichtigung der Öffnungsbreite erfolgt in gleicher Weise, wie oben am Falle des Zylinders gezeigt wurde.

schiedenen Bereichen von Abbeugungswinkeln erheblich ungünstiger aus. Die Verwendung der Platte an Stelle des Zylinders wird daher kaum Vorteile bieten, wenn d_ε in gewünschter Grösse zur Verfügung steht. Soll jedoch ein stark absorbierendes Präparat ohne „Verdünnung" untersucht werden, dann verdient für kleine Abbeugungswinkel die „Platte" mit einer nahe an d_ε liegenden Schichtdicke den Vorzug; d. h. man wird auf einem ebenen Unterlagsstreifen, dessen Material keine störenden Erscheinungen hervorruft, das Präparat als gleichmässigen Belag von entsprechender Schichtdicke auftragen.

Mit der Annäherung des Interferenzstrahls an streifende Incidenz geht infolge Verschmälerung der Querschnittsprojektion die gesamte Abbeugungsleistung des Querschnitts und damit auch die Linienintensität stark herab, ebenso die Reproduzierbarkeit. Stellt man den Streifen senkrecht zum Primärstrahl, so erhalten die Abbeugungswinkel nahe um 90° auf beiden Seiten der Aufnahme ungünstige Intensität und Reproduzierbarkeit. Stellt man den Streifen schräg zum Primärstrahl ($\chi \neq 0°$ in Fig. 1 und 2), so verliert man die Symmetrie der Intensitäten für die rechte und linke Hälfte der Aufnahme und die Präzisionsbestimmung der Abbeugungswinkel, erlangt jedoch für alle Abbeugungswinkel wenigstens auf jeweils einer Seite eine günstige Wiedergabe der Linie und für das ganze Interferenzbild eine brauchbare Übersichtsaufnahme.

5. Der Rücktritt aus der dicken ebenen Wand.

Will man von einem massiven Stücke eines stark absorbierenden Stoffs eine Interferenzaufnahme machen, ohne es zu zerteilen, so kann man auf eine ebene polierte Fläche des Stücks einen Röntgenstrahl richten, dessen Breite an zwei Stellen durch Blenden scharf begrenzt ist.

Die erste Begrenzung liegt wie bisher im Brennfleck oder in einer möglichst nahe an den Brennfleck gerückten Blende. Die zweite lag in allen bisher besprochenen Fällen in den Querschnittsabmessungen des Präparats, das in seiner ganzen Breite von der vollen Intensität des Primärstrahls getroffen wurde[1]). Für die Aufnahme am massiven Stück muss der wirksame Querschnitt des Präparats möglichst nahe an diesem durch eine Spaltblende begrenzt werden.

Für den Rücktritt aus der ebenen Wand bei dem Eintrittswinkel ε des Primärstrahls stehen nur Abbeugungswinkel von ε auf-

[1]) Die übliche zweite Blende vor dem Präparat dient nur dem Schutze des Films vor schädlicher Strahlung, nicht der Begrenzung des wirksamen Querschnitts.

wärts zur Verfügung. Die symmetrische Aufnahme ($\varepsilon = 90°$) kann daher nur Interferenzstrahlen mit $2\vartheta > 90°$ abbilden; im allgemeinen wird man auf symmetrische Aufnahmen verzichten und mit schräger Incidenz des Primärstrahls arbeiten. Allzu schräge Incidenz verringert jedoch die Intensität aller Interferenzlinien zweifach: die Projektion des wirksamen Querschnitts in Richtung des Primärstrahls wird schmal, und die Absorption auf dem Wege des Primärstrahls wird hoch [vgl. I. Mitteilung, Tabelle 2][1]).

6. Anpassung der Präparatadjustierung an den Zweck der Aufnahme.

Die sorgfältige Wahl der jeweils günstigsten Adjustierung wird insbesondere dann lohnend sein, wenn es sich um Serienaufnahmen für technische Zwecke handelt. Folgerungen für die bekanntesten Arbeitsrichtungen werden nachstehend zusammengestellt.

a) Übersichtsaufnahmen.

Anwendungen: Präparate unbekannter Beschaffenheit. Qualitative Feststellung der vorhandenen Phasen bei bekannter chemischer Zusammensetzung. Untersuchung von Vorgängen, die qualitativ nicht genau bekannt sind.

Anforderungen an die Aufnahmen: Über alle Winkelbereiche gleichmässige Intensitäten und Auflösungen.

Günstige Adjustierungen: 1. Zylinder mit $\frac{r}{d_e} = 1$. 2. Dünner ebener Belag. 3. Zylinder mit Vollgehalt ohne Rücksicht auf $\frac{r}{d_e}$.

b) Aufnahmen zur Beurteilung von Intensitäten.

Anwendungen: Quantitative Abschätzung der Gitterarten in qualitativ bekannten Fällen. Abwesenheitskontrolle für bekannte Gitterarten. Anisotropiefragen.

Anforderungen an die Aufnahmen: Für die stärksten Linien genaue Reproduzierbarkeit der Intensitäten bei hinreichender Auflösung und hoher Intensität.

Günstige Adjustierungen: 1. Zylinder mit $\frac{r}{d_e} = 1$. 2. Dicke ebene Wand. 3. Dünner ebener Belag.

---

[1]) Das Aufnahmeverfahren mit Hilfe des Rücktritts aus dicker ebener Wand ist von JETTE, WESTGREN und PHRAGMEN angewendet worden (J. Inst. Metals **31**, 193. 1924).

c) Präzisionsmessung der Abbeugungswinkel.

Anwendungen: Mischkristallbildung. Mechanische Deformation, Gitterstörung.

Anforderungen an die Aufnahmen: Reproduzierbarkeit der Lage und Intensitätsverteilung der einzelnen Linien; womöglich berechenbare Korrekturen.

Günstige Adjustierungen: 1. Zylinder mit $\frac{r}{d_c} = 1$. 2. Dünner Belag auf dünnem zylindrischem Glasfaden.

d) Linienverbreiterung.

Anwendungen: Ermittlung der Abmessungen bei kleinsten Einkristallen.

Anforderungen an die Aufnahmen: Reproduzierbarkeit der Linienbreiten bei hinreichend scharfer Wiedergabe der Linien.

Günstige Adjustierungen: 1. Zylinder mit $\frac{r}{d_c} = 1$. 2. Dünner Belag auf dünnem zylindrischem Glasfaden.

Zusammenfassung der I. und II. Mitteilung.

1. Für Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer wird aus den Ausblendungsbedingungen des Primärstrahls, aus Querschnittsabmessungen und Absorption des Präparats, aus dem Filmradius und aus dem Abbeugungswinkel die Intensitätsverteilung in einer Spektrallinie abgeleitet.

2. Es werden Verfahren entwickelt, um unter gegebenen Aufnahmebedingungen für jede Präparatadjustierung die zu erwartende Beschaffenheit des Interferenzbildes (Intensität und Breite der Spektrallinien, sowie deren Abhängigkeit vom Abbeugungswinkel und deren Reproduzierbarkeit) zu ermitteln, und um bei gegebenen Anforderungen an die Leistung der Aufnahme die günstigste Präparatadjustierung aufzusuchen.

3. Die günstigsten Präparatadjustierungen für die Präzisionsbestimmung von Netzebenenabständen und von Linienverbreiterung werden angegeben.

4. Unter den Einzelergebnissen sind folgende hervorzuheben:

a) Bei der üblichen schmalen Projektion oder Ausblendung des Brennflecks liegt der günstigste Stäbchendurchmesser bei wenigen Zehntelmillimetern: Adjustierung in Fadenform.

b) Die Verdünnung der Präparate zwecks Herabsetzung des Absorptionskoeffizienten auf annähernd den reziproken Wert des Stäbchendurchmessers liefert Spektrallinien, welche die höchste Intensität und Schärfe mit der besten Reproduzierbarkeit dieser Eigenschaften vereinigen und für Übersichtsaufnahmen wie für viele spezielle Untersuchungszwecke vorteilhaft sind.

c) Für Präzisionsmessungen der Lage und der Breite von Linien kann der bekannte Kunstgriff der Zumischung einer Eichsubstanz zum Präparat ersetzt werden durch wechselweises Auftragen von Präparat- und Eichsubstanz auf ein und denselben Glasfaden in sehr dünner Schicht (Schichtdicke klein gegen Fadendicke).

d) Die Adjustierung des Präparats als sehr dünne Schicht (Dicke etwa gleich dem reziproken Absorptionskoeffizienten) auf schwach absorbierendem ebenen Unterlagsstreifen wird für Übersichtsaufnahmen in manchen Fällen gute Dienste leisten.

e) Die Anforderungen an die genaue Einhaltung der Querschnittsformen werden zum Absorptionskoeffizienten des Präparats in Beziehung gesetzt und auf die schädlichen Wirkungen keilförmiger Querschnitte zurückgeführt.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der herzlichste Dank ausgesprochen.

Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. I.

Von

Franz Simon, Martin Ruhemann und **W. A. M. Edwards.**

(Eingegangen am 10. 3. 29.)

Festlegung der Schmelzkurve des Heliums zwischen 12° und 20° abs. bei Drucken von 800 bis 1800 kg/cm². Vorläufige Bestimmung der Schmelzwärme des Heliums.

Der eine von uns hatte vor einiger Zeit eine halbempirische Formel für den Verlauf der Schmelzkurve aufgestellt und in einer kürzlich erschienenen Arbeit gemeinsam mit GLATZEL[1]) gezeigt, dass sie das vorliegende experimentelle Material sehr gut wiedergibt, ferner, dass auch Extrapolationen mit ihr zu guten Ergebnissen führen. Hieraus folgte, dass man aus den bisherigen experimentellen Daten weder auf ein Umbiegen der Schmelzkurve, noch auf das Erreichen einer Grenztemperatur schliessen kann. Es wurden dann anschliessend einige Überlegungen darüber angestellt, ob die Schmelzkurve bis in die Unendlichkeit weiterläuft oder ob eine kritische Temperatur kristallin-fluid erreicht wird. Wir erwähnten, dass diese Frage am leichtesten durch die Untersuchung der tiefsiedenden Substanzen zu entscheiden sein muss, da bei diesen ein relativ niedriger kritischer Druck für den Übergang kristallin-fluid zu erwarten ist.

Ausser diesem sehr wesentlichen Moment sprechen aber noch eine Reihe anderer für die Untersuchung gerade der tiefsiedenden Substanzen. Da die kritische Temperatur kristallin-fluid nach den bisherigen Anzeichen jedenfalls die gewöhnliche kritische Temperatur wesentlich überschreiten dürfte, so muss man zur Untersuchung ein breites Temperaturintervall heranziehen. Bei einer Substanz, die eine kritische Temperatur flüssig-gasförmig von Zimmertemperatur besitzt, müsste man schon zu sehr hohen Temperaturen gehen, wodurch die an und für sich recht erheblichen experimentellen Schwierigkeiten ausserordentlich vermehrt würden. Bei einer Substanz mit tiefer kritischer Temperatur dagegen kann man ein relativ sehr grosses Temperaturbereich mit absolut kleinen Temperaturänderungen über-

1) F. SIMON und G. GLATZEL, Z. anorg. Chem. **178**, 309. 1929.

streichen. Weiterhin spricht für die Untersuchung bei tiefen Temperaturen noch folgender Umstand: Für die Sicherheit der Schlüsse ist eine direkte Messung der Schmelzwärme sehr erwünscht. Die bei hohen Drucken benötigten starken Behälter haben aber eine so grosse Wärmekapazität, dass ihr gegenüber die Wärmetönung beim Schmelzen verschwindet. Bei tiefen Temperaturen hat man nun den Vorteil, dass die Wärmekapazitäten gegen Null gehen, bei 15° abs. z. B. ist die spezifische Wärme des Eisens über 200 mal kleiner als bei Zimmertemperatur. Die Schmelzwärmen der Substanzen sinken zwar auch mit fallender Siedetemperatur, jedoch überwiegt der erstere Einfluss ganz bedeutend. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die grössere Festigkeit der Materialien bei tiefer Temperatur und ihre bessere Wärmeleitfähigkeit die Messung sehr erleichtern.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir daher vor etwa $2^1/_2$ Jahren mit der Untersuchung der Schmelzkurven niedrigsiedender Substanzen begonnen und wir wollen heute über die ersten Ergebnisse am Helium berichten. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung, bei der beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden waren, werden wir in einer späteren Mitteilung eingehen. Wir wollen hier nur erwähnen, dass ungefähr 1 cm³ stark komprimierten Heliums in einem Vakuumcalorimeter ähnlicher Anordnung, wie es von Simon und Lange[1]) beschrieben ist, eingebaut war, und dass dann bei konstantem Heliumdruck die Wärmekapazität bestimmt wurde.

Bisher waren von der Schmelzkurve des Heliums aus Keesoms bekannten Messungen[2]) die Daten von 1·1° bis 4·2° abs. bekannt (Drucke von 26 bis 145 kg/cm²). Da wir, wie anfangs erwähnt, nicht an ein Umbiegen der Schmelzkurve glauben, hielten wir es für aussichtsreich, gleich bei den zwar relativ sehr hohen, aber leicht erreichbaren Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs zu arbeiten. Wir fanden zum ersten Male einen Schmelzpunkt bei 17° abs. und haben dann das Gebiet zwischen 12° und 20° durchgemessen. Ein grosser Teil des flüssigen Wasserstoffs (9 Liter) wurde uns durch das Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung gestellt, wofür wir seinem Leiter, Herrn Dr. Meissner, auch hier unseren besten Dank aussprechen. Ferner sind wir der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft, insbesondere Herrn Dr. d'Ans, für die Überlassung des benötigten Heliums zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) F. Simon und F. Lange, Z. Physik 15, 312. 1923. [2]) Leiden Comm. 184 b.

Tabelle 1. **Beobachtete Schmelzpunkte des Heliums.**

T	p (kg/cm²)	T	p (kg/cm²)
20·20	1826	15·51	1208
18·90	1648	14·67	1106
18·42	1580	12·98	919
18·05[1]	1528	12·15	827
16·65[1]	1347		

Die Haltepunkte sind sehr scharf zu beobachten. Während des Schmelzens macht sich am Manometer eine kleine Drucksteigerung bemerkbar, die von der Volumenvermehrung herrührt. Genauere Zahlen für diese können wir jedoch vorläufig hieraus noch nicht angeben.

Wir möchten ferner erwähnen, dass das feste Helium in dem von uns untersuchten Gebiet nicht sehr plastisch sein kann, da es gelang, mit ihm dünne Kapillaren auch gegen diese Drucke abzuschliessen.

Im Anschluss an die oben erwähnte Arbeit[2]) wurde versucht, die Schmelzdaten durch eine Formel darzustellen. Dabei zeigte sich, dass die Formel

$$\log_{10} p_{\text{kg/cm}^2} = 1{\cdot}5537 \log_{10} T + 1{\cdot}233 \qquad (1)$$

unsere Versuchsdaten mit ausserordentlicher Genauigkeit wiedergibt, die grössten Abweichungen der beobachteten von den berechneten Drucken betragen 0·3%. Die Extrapolation bis in das von KEESOM gemessene Gebiet gibt für seine höchsten Punkte noch eine Übereinstimmung von etwa 10%. Der Bereich der allertiefsten Temperaturen, in dem der Schmelzdruck nahezu temperaturunabhängig wird, kann natürlich durch eine derartige Formel nicht erfasst werden.

Fügt man zum Schmelzdruck noch ein den Binnendruck berücksichtigendes Glied hinzu (loc. cit.), so erhält man folgende Formel:

$$\log_{10} (p + 17)_{\text{kg/cm}^2} = 1{\cdot}5544 \log_{10} T + 1{\cdot}236, \qquad (2)$$

die nun nicht nur unsere Messungen, sondern auch KEESOMS Werte bis zu 2·4° abwärts mit einer Fehlergrenze von 1% wiedergibt[3]). Allerdings ist die Übereinstimmung in unserem Temperaturbereich gegenüber Formel (1) etwas verschlechtert. Das Entartungsgebiet kann eine Formel mit positivem Binnendruck naturgemäss nicht mit einschliessen.

[1]) Unabhängige Messreihe. [2]) SIMON und GLATZEL, loc. cit. [3]) Innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Formeln folgt aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

nach (1) $\quad \frac{dp}{dT} = 1{\cdot}5537 \frac{p}{T}; \quad \frac{\varrho}{\Delta V} = 1{\cdot}5537\, p,$

nach (2) $\quad \frac{dp}{dT} = 1{\cdot}5544 \frac{(p+17)}{T}; \quad \frac{\varrho}{\Delta V} = 1{\cdot}5544\, (p + 17).$

In der Tabelle 2 sind die Schmelzdrucke zwischen 1° und 20° unter Benutzung der obigen Formeln für ganze Temperaturgrade angegeben. Dabei sei noch erwähnt, dass wir den Druckwerten wegen des benutzten Federmanometers keine grössere Absolutgenauigkeit als 1% zuschreiben wollen.

Tabelle 2. Schmelzdrucke des Heliums für ganze Temperaturgrade.

T	p (kg/cm²)	T	p (kg/cm²)
1	26	11	710
2	36	12	813
3	78	13	920
4	131	14	1032
5	194	15	1149
6	265	16	1270
7	341	17	1395
8	425	18	1524
9	515	19	1658
10	610	20	1800

Wir halten es wegen der guten Übereinstimmung der Formel (1) mit unseren Messungen für sinnvoll, mit ihr in das höhere Temperaturgebiet zu extrapolieren:

Tabelle 3. Extrapolierte Schmelzdrucke des Heliums.

T	p (kg/cm²)
25	2540
30	3370
40	5300
60	9900
80	15500
100	22000

Die in der Tabelle 3 gegebenen Werte haben natürlich nur dann eine physikalische Bedeutung, wenn nicht schon vorher ein kritischer Zustand erreicht wird. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir mit der Messung der Schmelzwärmen begonnen. Wir konnten sie bisher erst an drei Punkten bestimmen, und fanden sie pro Kubikzentimeter Helium zu 3·7 cal bei 16·0°, 4·2 cal bei 17·0° und ebenfalls 4·2 cal bei 18·6° [1]). Die molare Schmelzwärme können wir aus diesen Zahlen noch nicht ableiten, da es uns bisher nicht möglich war, das spez. Gewicht des festen Heliums genau zu bestimmen, wir können nur

[1]) Nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechnet sich hieraus unter Benutzung der gefundenen Temperaturabhängigkeit des Schmelzpunktes eine Volumenänderung beim Schmelzen von 7·5% bei 18°.

sagen, dass es bei $T = 16°$ von der Grössenordnung 0·5 ist[1]). Da die Dichte aber mit steigender Schmelztemperatur zunehmen muss, so würde eine Konstanz der Schmelzwärme pro Kubikzentimeter eine Abnahme der molaren Werte bei steigender Temperatur bedeuten. Die vorliegenden Daten sind aber noch zu gering an Zahl und auch nicht genau genug, um dies mit Sicherheit behaupten zu können. Jedenfalls deutet der grosse Betrag der Schmelzwärme darauf hin, dass man sich noch nicht in der Nähe eines möglicherweise existierenden kritischen Übergangsgebietes befindet.

Wenn wir auch aus den bisherigen Messungen zu dieser Frage nichts aussagen können, so ist es doch von erheblichem Interesse, dass es gelingt, eine Substanz bei einer Temperatur zu verfestigen, die viermal grösser ist, wie ihre kritische Temperatur gasförmig-flüssig. Bei den beiden bisher bekannten Beispielen[2]) des Phosphoniumchlorids (Tammann) und der Kohlensäure (Tammann und Bridgman) erreichte man nur eine Überschreitung der kritischen Temperatur im ersteren Fall von 15% bei 3000 Atm., im zweiten Fall von 20% bei 12000 Atm.

Wegen weiterer Einzelheiten verweisen wir auf eine spätere Mitteilung. Wir sind damit beschäftigt, unsere Versuche bis zu möglichst hohen Drucken auszudehnen. Dabei können wir mit unserer jetzigen Apparatur bis zu 6000 Atm. gehen, eine Anlage für wesentlich höhere Drucke ist im Bau. Bei weiteren Messungen werden wir besonderen Wert auf genaue Festlegung der Schmelzwärmen und der spezifischen Wärmen legen, wofür auch noch das tiefere Temperaturgebiet bis zu 4° abs. herangezogen werden soll.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Bereitstellung der notwendigen Mittel, wie auch für das dem einen von uns (R.) gewährte Stipendium.

[1]) Die molare Schmelzwärme ist also auf jeden Fall recht beträchtlich, mit der Verdampfungswärme am Siedepunkt durchaus vergleichbar. [2]) Tammann, Aggregatzustände, S. 103. Leipzig 1922.

Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure und unsere heutigen Kenntnisse von der Absorption.

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 8. 3. 29.)

Die Ergebnisse einer alten Untersuchung werden vom Standpunkt unserer heutigen Kenntnisse des Zustandes der adsorbierten Stoffe gedeutet.

Vor mehr als 20 Jahren haben COLIN G. FINK und ich[1]) eine ausführliche Experimentaluntersuchung über die Geschwindigkeit der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff an Platin veröffentlicht und für unsere Ergebnisse eine einfache Deutung gefunden, die sich ungezwungen auf die Beobachtungen der gleichen Reaktion am gleichen Katalysator von BODLÄNDER und von KÖPPEN, sowie am Vanadinpentoxyd (KÜSTER) und an der Arsensäure (BERL) übertragen liess.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeiten bestehen natürlich heute ebenso zu Recht wie damals, aber die Deutung ist zu modifizieren, weil unsere heutigen Kenntnisse über die Adsorption die damals benutzten Vorstellungen nicht mehr statthaft erscheinen lassen.

Die Beobachtungen gingen dahin, dass die Geschwindigkeit des Vorgangs immer umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefeltrioxyds, und dass sie direkt proportional ist nicht irgendeiner Funktion der Konzentrationen beider Reaktionsteilnehmer, sondern nur der des einen, und zwar im allgemeinen der des Schwefeldioxyds, an dessen Stelle der Sauerstoff dann und nur dann eintritt, wenn das Verhältnis $2SO_2 : O_2$ grösser als 1·5 geworden ist. Die Geschwindigkeitsgleichungen sind also

$$+\frac{d[2\,SO_3]}{dt} = \frac{k[2\,SO_2]}{[2\,SO_3]^{1/2}} \quad \text{bzw.} \quad +\frac{d[2\,SO_3]}{dt} = \frac{k_b \cdot [O_2]}{[2\,SO_3]^{1/2}}.$$

Die erstere gültig bei $[2SO_2]:[O_2] < 1{\cdot}5$, die andere im anderen Falle. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit beträgt 1·36 für 10°.

---

[1]) COLIN G. FINK und MAX BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. **60**, 1 u. 46. 1907.

Unsere damalige Deutung war die folgende: Schwefeldioxyd und Sauerstoff vereinigen sich am Platin mit sehr grosser Geschwindigkeit. Was wir gemessen haben, ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase zum Platin gelangen, indem sie durch eine allmählich dicker oder dichter werdende Schicht von Schwefeltrioxyd diffundieren, deren Dicke bzw. Dichte, in Übereinstimmung mit den viel beobachteten Adsorptionsisothermen, der Quadratwurzel aus der Konzentration im Gasraum proportional ist. Von den beiden Teilnehmern der Reaktion wird das schneller diffundierende am Platin stets im Überschuss vorhanden sein; bestimmend ist daher die Diffusionsgeschwindigkeit des langsamer diffundierenden, und diese vollzieht sich von einer Konzentration, welche der im Gasraum proportional ist zur Konzentration Null, die am Platin herrscht, also proportional der Konzentration im Gasraum. Das der Absolutmenge nach langsamer herandiffundierende Gas ist im allgemeinen das Schwefeldioxyd. Nur wenn dessen Konzentration relativ sehr hoch wird, kehren sich die Verhältnisse um; dann wird es so reichlich nachgeliefert, dass jetzt am Platin Schwefeldioxyd im Überschuss ist, und es tritt nun die Konzentration des Sauerstoffs als bestimmendes Moment ein. Dieser Wechsel vollzieht sich in dem Moment, wo das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten gleich dem der Konzentrationen wird, und da die ersteren etwa proportional der Quadratwurzel aus den Molekulargewichten sind, bei $\sqrt{64/32} = 1{\cdot}5$.

Diese Vorstellung wurde unmöglich, als die Tatsache erkannt wurde, dass die Adsorptionsschichten im allgemeinen nicht über eine Molekelschicht dick sind[1]). Wir haben allerdings schon eine recht bescheidene Dicke der Adsorptionsschicht annehmen müssen: alle unsere Messungen ergaben eine um ein paar Millimeter Quecksilber stärkere Druckabnahme als der Reaktion $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ entsprach, und aus dieser als Adsorption am Platin aufgefassten, übrigens nur sehr ungenau bestimmbaren Überabnahme berechneten wir überschläglich eine Adsorptionsschicht von etwa $12 \cdot 10^{-8}$ cm Dicke für Trioxydkonzentrationen, die etwa den gegen Ende der Umsetzungen auftretenden entsprachen.

Uns schien damals unsere Auffassung des Reaktionsmechanismus auch mit so dünnen Adsorptionsschichten durchaus verträglich, auch die für so kurze Diffusionswege an sich viel zu geringe Diffusions-

[1]) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1360. 1918.

geschwindigkeit. Die damaligen Überlegungen hier wiederzugeben, erübrigt sich; wir müssen heute sagen, dass sie der Erkenntnis nicht standhalten, dass die Adsorptionsschichten im allgemeinen nicht mehr als eine Molekel dick sind, und zwar im Falle der Sättigung, von der wir in unseren Messungen stets weit entfernt waren.

Nun war für die Aufgabe, unsere Messungen zu deuten, der nächste Weg die Annahme, dass die reagierenden Stoffe Dioxyd und Sauerstoff aus der Adsorptionsschicht durch das leichter adsorbierbare Trioxyd verdrängt wurden. Die hemmende Wirkung des letzteren wäre so verständlich geworden, aber die Tatsache, dass immer nur die Konzentration des einen der beiden Partner die Geschwindigkeit bestimmt, und dass der geschilderte Wechsel zwischen beiden statthat, die ist so gar nicht zu verstehen.

Sie kann, scheint mir, wirklich gar nicht anders aufgefasst werden, als wie wir es ursprünglich getan haben; massgebend ist die Diffusion des einen oder des anderen Partners. Und diese Vorstellung lässt sich nun mit der Annahme der im Höchstfall monomolekularen Dicke der Adsorptionsschicht wieder vereinen auf Grund der jüngsten Entwicklung unserer Kenntnisse in der Adsorption und der Adsorptionskatalyse. Wir wissen heute, dass die Molekeln der adsorbierten Stoffe auf der Oberfläche des Adsorbens beweglich sind, in zwei Dimensionen, wie sie sich im Gasraum in drei Dimensionen bewegen[1]), und weiter, dass die katalytische Umsetzung mindestens in vielen Fällen nicht überall an der Oberfläche des Katalysators stattfindet, sondern nur an einzelnen bevorzugten Linien oder Punkten[2]). Wenn wir diese beiden Erscheinungen beachten, so kommt unsere alte Deutung wieder in volle Übereinstimmung mit der Tatsache der monomolekular dicken Adsorptionsschicht. Nur findet jetzt die Diffusion nicht mehr statt in der Richtung senkrecht zur Platinoberfläche, sondern parallel dieser zu den Zentren der katalytischen Wirkung; nicht allgemein am Platin, sondern nur an diesen Zentren ist die Konzentration des im „Unterschuss" dahin gelangenden Partners Null, und als Hemmnis für die Diffusion wirken die in zwei Dimensionen wimmelnden Molekeln des Trioxyds genau so, wie die in der früheren Vorstellung fest gelagerten.

Mit dieser Auffassung steht, genau so wie früher, der Temperaturkoeffizient der Reaktion im Einklang: er ist merklich grösser als für

[1]) Volmer, Mahnert, Adhikari, Z. physikal. Chem. **115**, 239. 1925. **119**, 46. 1926. [2]) Taylor und Kistiakowski, Z. physikal. Chem. **125**, 341. 1927. Schwab und Pietsch. Z. physikal. Chem. (B) **1**, 385. 1928.

Diffusion zu erwarten ist, weil die Konzentration des hemmenden Trioxyds in der Adsorptionsschicht mit steigender Temperatur geringer wird und zwar erheblich, wie es der erheblichen Adsorptionswärme entspricht. Ebenso passt dazu wie früher die Tatsache, dass die Geschwindigkeitsgleichung dieselbe bleibt, wenn an Stelle des Platins Vanadinpentoxyd oder Arsensäure als Katalysatoren treten, kurz, alle damals gemachten Beobachtungen fügen sich vollkommen in die hier geschilderte durch unsere inzwischen gewonnenen Kenntnisse von der Adsorption geforderten Modifikation unserer alten Theorie des Vorgangs.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
